JOURNAL OF ENGINEERING & PROCESSING MANAGEMENT

An International Journal

Supported by

Ministry of Science and Technology of Republic of Srpska and

Academy of Science and Arts of Republic of Srpska

Name of Journal/Naziv časopisa:
Journal of Engineering & Processing Management

Editors/Urednici:
Prof. Miladin Gligorić, co-editor
Prof. Mitar Perušić, co-editor

Technical Editor/Tehnički urednik:
Aleksandar Došić

Editorial board/Uređivački odbor:
Prof. Miladin Gligorić, University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, RS, B&H
Prof. Mitar Perušić, University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, RS, B&H
Prof. Miomir Pavlović, University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, RS, B&H
Prof. Milovan Jotanović, University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, RS, B&H
Prof. Andrzej Kowal, Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences, Krakow, Poland
Prof. Vladimir Srdić, Universty of Novi Sad, Faculty of Technology, Serbia
Prof. Zdravko Krivokapić, University of Podgorica, Faculty of Mechanical Engineering, Montenegro
Prof. Željko Grbavčić, University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Serbia
Prof. Svetomir Hadži Jordanov, University "St. Kiril and Metodij" Skopje, Faculty of Technology and Metallurgy, Macedonia
Prof. Ivan Krastev, Institute of Physical Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Bulgaria
Prof. Regina Fuchs-Godec, University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Slovenia
Prof. Ivan Esih, University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Croatia

Publisher/Izdavač:
University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, Republic of Srpska, Bosnia & Herzegovina

For publisher/ Za izdavača:
Prof. Miladin Gligorić

Number of copies/Tiraž:
500

Journal of Engineering & Processing Management
Karakaj bb, 75 400 Zvornik
Republic of Srpska, Bosnia & Herzegovina
☏+ 387(56) 261 072 🖷+ 387(56) 260 190 ✉journal.tfzv@gmail.com www.journalepm.org

Predgovor

Ovaj broj časopisa ***„Journal of Engineering & Processing Management“*** *posvećen je 3. Međunarodnom kongresu „Inženjerstvo, ekologija i materijali u procesnoj industriji“, Jahorina, 04-06. mart, 2013. godine.*

Cilj časopisa je prezentacija i diskusija rezultata koji su neposredno vezani za teorijske, inženjerske i menadžerske aspekte, kako u hemijskoj i procesnoj industriji, prehrambenoj industriji, tako i u metalurgiji, građevinarstvu i industriji, kao i tema iz oblasti zaštite životne sredine. Ovom prilikom pozivamo autore sa univerziteta, istraživačkih centara i industrije da uzmu učešće u narednim brojevima ovog časopisa.

Uređivački odbor

Preface

This number of publication ***“Journal of Engineering & Processing Management”*** *is dedicated to 3rd International Congress “Engineering, Environment and Materials in Processing Industry”, Jahorina Mountain, March 04-06, 2013.*

The main objective of the Journal is presentation and discussion of the results that are directly linked to theoretical managing and engineering aspects in chemical and processing industry, food industry as well as in metallurgy, construction and industrial finishing, also including themes related to environment and environmental protection. The authors from universities, research centres and industry are invited to submit papers and take part in future numbers of this publication.

Editorial board

CONTENTS

1.	**ANALYSIS QUALITY SOIL FROM THE ASPECT OF APPLICATION SIMULTANEOUS POTENTIOMETRIC STRIPPING ANALYSIS** Lj. Babincev, D. Gurešić, A. Perić Grujić, Lj. Rajković	**7**
2.	**SEPARATION AND RETENTION BEHAVIOUR OF BENZIMIDAZOLE DERIVATIVES IN THIN LAYER CHROMATOGRAPHY ON SILICA GEL** M. Ačanski, Đ. Vujić, J. Brkljača	**17**
3.	**EFFICIENT USE OF SOLAR ENERGY RECEIVERS WITH LIQUID AND AIR AS HEAT CARRIERS** V. Šćekić	**31**
4.	**WASTE COPPER USAGE FOR PLANT FUNGICIDE PRODUCTION** M. Burgić, A. Fazlić, M. Burgić - Salihović	**45**
5.	**PREDICTION MODELS OF NON-FERROUS SECONDARY RAW MATERIALS FORMATION** M. Sokić, I. Ilić, Z. Gulišija, Ž. Kamberović, N. Štrbac, V. Manojlović	**55**
6.	**THE AGE-HARDENING MECHANISM OF Au585Ag90Cu264Zn61 GOLD ALLOY FOR JEWELRY PRODUCTION** R. Perić, Z. Karastojković, Z. Kovačević, D. Gusković	**61**
7.	**MINERAL SUBSTANCES IN SUGAR BEET MOLASSES** R. Jevtić Mučibabić, J. Grbić, B. Filipčev, O. Šimurina, T. Kuljanin	**79**
8.	**PHOTO CHROMATIC SENSORS OF MULTINARY MIXED VALENCE INORGANIC MICRO NEEDLES** K. Xhaxhiu, C. Kvarnström, P. Damlin, A. Korpa, K. Bente	**81**
9.	**INFLUENCE OF TEMPERATURE AND DIFFERENT METHODS OF THERMAL PROCESSING TO COLOR CHANGES AND SENSORY CHARACTERISTICS OF PORK MEAT** R. Grujić, D. Vujadinović, V. Tomović	**99**
10.	**THE QUALITY OF COFFEE THAT IS PREPARED AND CONSUMED IN THE TRADITIONAL WAY** N. Džinić, M. Jokanović, B. Odžaković, S. Grujić	**113**
11.	**DETERMINATION OF CHANGE IN CONTENT OF HEAVY AND RADIOACTIVE METALS IN DRINKING WATER BY AN INDIRECT ANALYSIS METHOD BASED ON SCALE TESTS** M. Rajković , M. Stojanović, M. Eremić-Savković, U. Lačnjevac, D. Tošković	**127**
12.	**ANALYSIS OF BUSINESS ENVIRONMENT AND BARRIERS** M. Perušić, M.Gligorić, R.Filipović	**157**

DOI: 10.7251/JEPMSR1305007B
UDK: 631.4:543.554
Naučni rad

ANALIZA KVALITETA ZEMLJIŠTA SA ASPEKTA MOGUĆNOSTI PRIMENE ISTOVREMENE POTENCIOMETRIJSKE STRIPING ANALIZE

Ljiljana Babincev[1], Dejan Gurešić[1], Aleksandra Perić-Grujić[2], Ljubinka Rajaković[2]
babincev@ptt.rs

[1]*Univerzitet u Prištini, Fakultet tehničkih nauka, 38220 Kosovska Mitrovica, Srbija*
[2]*Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, 11000 Beograd, Srbija*

Izvod

Istraživanja opisana u ovom radu su usmerena u pravcu razvoja i primene istovremene potenciometrijske striping analize za određivanje teških metala (olova, kadmijuma i cinka) u zemljištu na teritoriji severnog dela Kosova i Metohije. Eksperimenti su rađeni: I) u modul rastvorima (pripremanim od radnih standardnih rastvora metala i dejonizovane vode), II) i u uzorcima zemljišta. Odabrane su dve vrste zemljišta: poljoprivredno (lokacije pored saobraćajnice i u blizini industrijskih zona) i nepoljoprivredno (parkovi i dečija igrališta).

U tom cilju su analizirani, upoređivani i izdvojeni optimalni parametri:

- *Radna elektroda je formirana deponovanjem sloja žive na staklastom ugljeniku pri konstantnoj struji od −49,90 μA, vrednosti pH 1,6 i vremenu deponovanja od 240 s iz rastvora živa(II) nitrata.*
- *Izdvajanje metala vršeno je iz rastvora pH 2,1, pri potencijalu od −1,400 V.*
- *Uzorci zemljišta su nakon sušenja, homogenizacije i prosejavanja prevođeni u rastvor rastvaranjem sa koncentrovanom nitratnom i hloridnom kiselinom.*

Rezultati ovog istraživanja pokazali su izvesna odstupanja za: olovo −4,58%, kadmijum −1,91% i cink −1,89%. Nađeno je da rudne deponije kombinata Trepča imaju znatan uticaj na kvalitet zemljišta. Najveći sadržaj ispitivanih metala nađen je u zemljištu koje se nalazi u neposrednoj blizini pasivne i aktivne rudne deponije. Sadržaji ispitivanih elemenata, na skoro svim mernim mestima pored saobraćajnice, su imali vrednosti iznad granice maksimalno dozvoljenih.

Ključne reči*: olovo, kadmijum , cink, zemljište, Potenciometrijska striping analiza*

UVOD

Kao samostalni ekosistem zemljište predstavlja stanište prostranijih ekoloških makrosistema i značajan je ekološki faktor, naročito u odnosu na čovekovu životnu sredinu. Prirodni konstituenti zemljišta su teški metali odakle ih prvenstveno usvajaju biljke uključujući ih tako u lanac ishrane. Teški metali se uglavnom odlikuju toksičnim dejstvom koje ispoljavaju i u tragovima [1–3].

Oblast ispitivanja je severni deo Kosova i Metohije koji je neposredno pod uticajem oko 100 miliona t postojećih flotacionih deponija Trepče, koje zauzimaju površinu od oko 350 ha. Tehnika koja je korišćena za određivanje tragova teških metala u okolnom zemljištu je potenciometrijska striping analiza [4−6]. Određivanju sadržaja metala ovom metodom prethode procesi redukcije i oksidacije. Nakon redukcije na radnoj elektrodi pri zadatom potencijalu izdvojeni metalni joni se oksiduju kiseonikom iz rastvora i u uslovima difuzionig prenosa mase vraćaju u rastvor pri čemu se prati zavisnost potencijala od vremena oksidacije [5−7]. Veličina te zavisnosti je srazmerna sadržaju metala. Kod istovremenog odre]ivanja potencijal radne elektrode se ne menja dok se celokupan sadržaj izdvojenog elementa ne oksiduje. Po kompletnoj oksidaciji jednog, potencijal radne elektrode raste do karakterističnog potencijala pri kojem se odvija oksidacija narednog elementa [8-14].

Cilj ovog rada je: I. Utvrđivanje uslova za istovremeno određivanje olova, kadmijuma i cinka primenom potenciometrijske striping analize, II. Uzimanje uzoraka zemljišta, priprema i svođenje na jedinstven uzorak pogodan za izabranu metodu, III. Primena potenciometrijske striping analize za određivanje olova, kadmijuma i cinka u uzorcima zemljišta različitog koncentracijskog opsega.

EKSPERIMENTALNI DEO

Rastvori za izvođenje ovog eksperimenta su pripremani od hemikalija velike čistoće (suprapur, Merck). Osnovni rastvori pripremani su od standarda olova, kadmijuma, cinka i žive (1,000 g dm^{-3}) dok su radni rastvori pripremani od osnovnih standarda u koncentracijskom opsegu od 50000–99000 μg dm^{-3} i to: za olovo 90000 μg dm^{-3}; za cink 75000 μg dm^{-3}; za kadmijum 65000 μg dm^{-3}. Pored standardnih rastvora korišćeni su i rastvori: hloridne kiseline (HCl, 30%), nitratne kiseline (HNO_3, 65%), acetona (CH_3COCH_3, 99,5%), bakar sulfata ($CuSO_4$) i galijum hlorida ($GaCl_3$). Rastvori su čuvani u polietilenskim bocama.

Ispitivanja opisana u ovom radu su izvedena na uređaju za potenciometrijsku striping analizu, Striping analizatoru M1 (Tehnološki fakultet u Novom Sadu, Symmetry u Leskovcu, Srbija). U osnovi funkcionisanja ovog uređaja je troelektrodni sistem koga čine: radna (elektroda od staklastog ugljenika kao inertni nosač za sloj žive); referentna (srebro−srebro hloridna elektroda, Ag/AgCl/KCl/3,5 mol dm^{-3}) i pomoćna elktroda od platine. Sadržaji metala su određivani metodom dodavanja standarda.

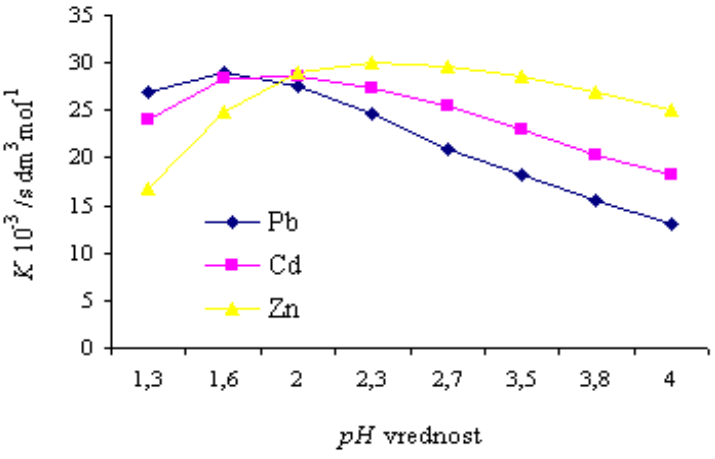
Određivanju metala predhodilo je formiranje radne elektrode izdvajanjem žive na površini od staklastog ugljenika iz kiselog rastvora žive(II) jona sadržaja 10 mg dm^{-3}. Izdvajanje je vršeno pri konstantnoj struji od −49,90 μA za vreme od 240 s. Da bi se utvrdili uslovi određivanja i granice detekcije pripremane su serije rastvora (model rastvori) od 20 cm^3 dejonizovane vode i od 0,5–200 μl radnih standardnih rastvora olova, kadmijuma i cinka. Radni standardi su dodavani mikropipetama sa promenljivom zapreminom od 0.10 (±0.05) do 200 (±1) μl. Izdvajanje metala pojedinačno vršeno je iz kiselih rastvora, za različite vrednosti pH i različite potencijale i to: olovo −0,999 V (pH 1,6); kadmijum −1,106 V (pH 1,6): cink −1,350 V (pH 2,3) [7,8].

Istovremeno izdvajanje olova, kadmijuma i cinka iz pripremljenih rastvora vršeno je pri negativnom potencijalu (−1,400 V) u odnosu na potencijal žive koji je pozitivan, nakon usklađivanja pH i potencijala izdvajanja (redukcije) [9]. Istovremeno određivanje metala vršeno je uz predhodno dodavanje Ga(III) jona, u cilju sprečavanja nastajanja intermetalnog jedinjenja cinka i eventualno prisutnog bakra. Intermetalno jedinjenje u procesu oksidacije dovodi do smanjenja signala za cink koji zavisi od odnosa sadržaja bakra i cinka. Ispitivanja su vršena u model rastvorima sa sadržajima cinka od: 37,50; 187,50; i 375,00 μg dm^{-3}, i sadržajima bakra od: 10, 20, 30 i 35 μg dm^{-3}. Utvrđeno je da smetnje pri određivanju cinka mogu da prave i sadržaji bakra manji od 10 μg dm^{-3} sa greškom i do 30%. Dodatkom galijuma od 40 μg dm^{-3} u rastvore sa sadržajem bakra od 35 μg dm^{-3}, za širi opseg sadržaja cinka, sprečava stvaranje njihovog kompleksa jer nastaje stabilniji kompleks galijuma i bakra [9].

Tokom ovog ispitivanja analizirane su dve vrste zemljišta: poljoprivredno (lokacije pored saobraćajnice i u blizini industrijskih zona) i nepoljoprivredno (parkovi i dečija igrališta). Sve analize su rađene iz vodenih rastvora što je zahtevalo predhodnu pripremu uzoraka. Od reprezentnih vlažnih uzoraka zemljišta mereno je po 2 g. Nakon sušenja (105 °C) do konstantne mase vršena je homogenizacija i prosejavanje kroz sita do granulacije manje od 125 μm. Prevođenje po 1 g dobijenog praha u oblik rastvora vršeno je digestijom sa koncentrovanim nitratnom i hloridnom kiselinom nakon čega je vršeno uparavanje. Zaostala masa je rastvarana sa 2%−tnim rastvorom hloridne kiseline i u normalnim sudovima od 100 cm^3 prpremana za analizu [9,15].

REZULTATI I DISKUSIJA

Određivanje elemenata istovremeno je proučavano u model rastvorima od 20 cm^3 dejonizovane vode i 10 µl radnih standardnih rastvora olova, kadmijuma i cinka, za sadržaje metala od: 44.96 µg dm^{-3} olova, 32.47 µg dm^{-3} kadmijuma i 37.50 µg dm^{-3} cinka. Rezultati ovog ispitivanja su pokazali da je potencijal radne elektrode za istovremeno određivanje olova, kadmijuma i cinka 490–510 mV negativniji od potencijala rastvaranja cinka (elementa sa najnegativnijim redoks potencijalom). Utvrđeno je da se sva tri elementa mogu određivati pri negativnom potencijalu (–1.400 V) u odnosu na potencijal žive koji je pozitivan (kada se kao pomoćni elektrolit koristi hloridna kiselina). Za istovremena određivanja veoma je značajno usklađivanje pH ispitivanog rastvora sa potencijalom redukcije zato što pri analizi jako kiselih rastvora, za potencijal redukcije koji je negativniji od –1V, dolazi do izdvajanja vodonika na radnoj elektrodi. Zbog čega su vrednosti za potencijale izdvajanja uvećane za prenapetost vodonika na živi, olovu, kadmijumu i cinku. Istovremeno određivanje olova i kadmijuma pokazalo je optimalne vrednosti za pH 1.6. Za pH 2.1 istovremeno su određivani kadmijum i cink. Istovremeno određivanje olova, i cinka ispitivano je za pH 1.3; 1.6; 2.0, najefikasnija određivanja su bila za pH 2.0. Cink se najtačnije određuje za vrednosti pH od 2.3–3.5, što se delom može objasniti kvalitativnim osobinama cinka. Određivanje sva tri elementa istovremeno vršeno je (pri navedenom potencijalu izdvajanja) za pH 2.1 zato što su konstante potenciometrijske striping analize za ovu vrednost međusobno bile najpribližnije (konstanta potenciometrijske striping analize predstavlja odnos vremena oksidacije i sadržaj, $K{\cdot}10^{-3}$/ s·dm^3 mol^{-1}), slika 1.



Slika 1. Zavisnost konstante potenciometrijske striping analize olova, kladmijuma i cinka od pH, kada su određivanja vršena istovremeno

Tokom određivanja metali se prvo redukuju (izdvajaju) na radnoj elektrodi a potom (po završetku elektrolize) oksiduju (vraćaju) u rastvor. Nakon vraćanja u rastvor registruje se potencijal oksidacije, koji se ne menja dok se celokupni izdvojeni sadržaj jednog metala ne vrati u rastvor. Nakon vraćanja u rastvor jednog elementa potencijal radne elektrode raste do karakterističnog potencijala pri kojem se odvija oksidacija narednog. Rezultati istovremenog određivanja olova, kadmijuma i cinka u model rastvorima dati su u tabeli 1.

Tabela 1. Istovremeno određivanje olova, kadmijuma i cinka u model rastvorima

Metal	Sadržaj metala, μg dm^{-3}			τ/s	$K\cdot10^{-3}$ /s·dm^3 mol^{-1}	S/μg	K_v/%	E_r/%
	X_s	X_i	$\overline{x}$					
Pb	44,96	44,63	42,90	1,47	32,84	5,57	12,98	4,58
		40,98		1,31	31,97			
		43,18		1,40	32,47			
		42,18		1,35	32,12			
		43,56		1,42	32,63			
Cd	32,47	34,75	31,86	0,85	24,64	4,54	14,26	1,91
		32,13		0,79	24,65			
		28,96		0,71	24,58			
		33,96		0,84	24,82			
		29,50		0,72	24,50			
Zn	37,50	41,94	36,79	0,90	21,56	4,47	12,14	1,89
		35,48		0,76	21,49			
		34,18		0,73	21,50			
		44,40		0,96	21,60			
		36,25		0,78	21,58			

X_s−sadržaj elemenata u model rastvorima, X_i−Izmereni sadržaj, $\overline{x}$ −srednja vrednost izmerenih sadržaja, broj merenja=5, K−konstanta striping analize, S−standardna devijacija, K_v−koeficijenat varijacije, E_r−greška određivanja

Na osnovu prikazanih rezultata za istovremeno određivanje primetno je da postoje odstupanja i to: za olovo –4,58%; za kadmijum –1,91% i za cink –1,89%. Ova odstupanja su nešto veća u odnosu na rezultate dobijene pojedinačnim određivanjima (1.05 % za olovo; 1,90 % za kadmijum i 1,94 % za cink) [7]. Kako se radi o mikro količinama, obzirom na mala standardna odstupanja istovremenog određivanja u odnosu na pojedinačna, istovremeno određivanje ovih elemenata smatramo mogućim.

Potenciometrijska striping analiza ima primenu za određivanje teških metala u uzorcima različite prirode [16,17]. Tokom ovog rada određivani su olovo, kadmijum i cink u uzorcima zemljišta. Rezultati istovremenog određivanja olova, kadmijuma i cinka u uzorcima poljoprivrednog zemljišta (lokacije pored saobraćajnice i u blizini industrijske zone) kao i očvrslog materijala sa rudnih deponija prikazani su u tabeli 2.

Tabela 2. Rezultati istovremenog određivanja olova, kadmijuma i cinka u poljoprivrednom zemljištu

Locations of sampling	Pb		Cd		Zn	
	$\overline{X}$ /µg g^{-1}	K_v/%	$\overline{X}$ /µg g^{-1}	K_v/%	$\overline{X}$ /µg g^{-1}	K_v/%
R	169,5	8,15	3,9	13,75	300,4	7,52
G	212,9	8,59	8,0	10,35	579,3	7,47
Ž	110,5	8,07	36,7	8,02	254,1	7,50
S	127,4	8,09	4,0	13,78	867,9	7,73
K	370,5	7,37	25,0	8,47	291,6	7,52
D_B	2363,5	7,91	32,6	8,67	1097,7	7,86
$D_Ž$	999,7	7,69	13,4	9,78	778,2	7,69
MDK/µg g^{-1}		100,00		3,00		300,00

$\overline{X}$ -Srednja vrednost izmerenih sadržaja; broj merenja=5; K_v-koeficijenat varijacije; R-Rudare; G-Grabovac; Ž-Žitkovac; S-Srbovac; K-Gornji Krnjin; D_B-deponija Bostanište; $D_ž$-deponija Žitkovac, *MDK*−maksimalno dozvoljene koncentracije

Na osnovu prikazanih rezultata, sadržaj ispitivanih elemenata, na skoro svim mernim mestima, je iznad granice maksimalno dozvoljenih vrednosti [18,19]. Sadržaji metala su znatno veći u zemljištu u blizini aktivne deponije, u poređenju sa sadržajima koji se nalaze u zemljištu u neposrednoj blizini pasivne deponije. Aktivna rudna deponija kombinata Trepča–Bostanište ima veći uticaj u pogledu sadržaja olova, kadmijuma i cinka u odnosu na pasivnu rudnu deponiju Žitkovac. Sadržaj olova je i do deset puta veći na aktivnoj deponiji. Najveći sadržaj olova, kadmijuma i cinka nađen je u zemljištu sela Gornji Krnjin (Leposavić) u čijoj se blizini nalaze i pasivna i aktivna rudna deponija.

Tabela 3. Rezultati istovremenog određivanja olova, kadmijuma i cinka u nepoljoprivrednom zemljištu

Mesto uzorkovanja	$\overline{X}$ /µg/g		
	Pb	Cd	Zn
Naselje–Mali Zvečan	16,94	1,08	174,30
Balon sala–Kosovska Mitrovica	21,39	3,05	193,09
Obdanište–Kosovska Mitrovica	12,64	1,87	112,75
Oficirske zgrade–Kosovska Mitrovica	29,04	3,97	213,54
Balon sala–Zvečan	41,05	4,78	271,67
I	191,12	5,67	356,30
II	1296,34	11,54	593,34

$\overline{X}$ –srednja vrednost određivanih sadržaja metala, uzorak I–zelena površina industrijskog kruga, uzorak II–površina u blizini rafinerije

Rezultati određivanja sadržaja olova, kadmijuma i cinka u nepoljoprivrednom zemljištu (parkovi i dečija igrališta) kao i na zelenim površinama u industrijskom krugu (tabela 3) pokazuju da je sadržaj ispitivanih metala u granicama maksimalno dozvoljenih vrednosti na svim mernim mestima osim na mestima u industrijskom krugu. Povećani sadržaji ali u okviru granice dozvoljenih je na mestu oficirskih zgrada−Kosovska Mitrovica i balon sala−Zvečan. Nešto više vrednosti teških metala u zemljištu oficirskih zgrada mogu se objasniti blizinom saobraćajnice i visokom frekvencijom saobraćaja, dok je balon sala−Zvečan izgrađena na mestu nekadašnje rudne deponije Gater. Sadržaj olova, kadmijuma i cinka u zemljištu zelenih površina industrijskog kruga je iznad dozvoljenih vrednosti.

ZAKLJUČAK

Ovim istraživanjima je postignuto usaglašavanje pH i potencijala redukcije (kada je kao pomoćni elektrolit korišćena hloridna kiselina), što je omogućilo istovremeno određivanje olova, kadmijuma i cinka. Utvrđeno je da su ostali uslovi određivanja: brzina mešanja rastvora, vreme izdvajanja metala, vreme formiranja radne elektrode identični sa uslovima kod pojedinačnog određivanja. Ne slaganja rezultata, kada su u pitanju istovremena određivanja, su:−4,58% kod olova, −1,91% kod kadmijuma i −1,89% kod cinka.

Rezultati ovog istraživanja su pokazali da potenciometrijska striping analiza ima primenu u određivanju sadržaja metala reda veličine od 2 μg−2 mg. Navedena istraživanja su pokazala da je poljoprivredno zemljište na severnom delu Kosova i Metohije, koje se nalazi u neposrednoj blizini Trepče i rudnih deponija bogato teškim metalima. Utešno je to što su, u pogledu sadržaja olova, kadmijuma i cinka, najčistiji prostori za dečiju igru.

ZAHVALNOST

Ovaj rad je finansijski podržan od strane Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije, 37016 TR

LITERATURA

[1] Kastori R., *Teški metali u životnoj sredini.* Naučni institute za ratarstvo i povrtarastvo, Novi Sad, 1997.

[2] 2. Kastori R., Petrović N., Arsenijević-Maksimović I., *Teški metali i biljke,* Naučni institute za ratarstvo i povrtarastvo, Novi Sad, 1997, pp.157-257.

[3] Kastori, R., *Uloga elemenata u ishrani biljaka*. Matica srpska, Novi Sad, 1983.

[4] Suturović Z.: *Elektrohemijska striping analiza*, TF, Novi Sad, 2003.

[5] Suturović Z.: *Ispitivanje uslova predelektrolize kao prve faze elektrohemijske striping analize*, Magistarski rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1985.

[6] Suturović Z., *Povećanje osetljivosti potenciometrijske striping analize*, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1992.

[7] Babincev LJ., *Analiza sadržaja teških metala u vodama oko jalovišta rudnika Suva Ruda*, Magistarski rad, TMF, Beograd, 2004.

[8] Marjanović N., Suturović Z., *Određivanje sadržaja metala u otpadnim vodama pomoću potenciometrijske striping analize*,Tehnologija mesa, 5 (1985) 145-147.

[9] Babincev Lj., *Razvoj i primena potenciometrijske striping analize za određivanje sadržaja teških metala u ekosistemu*, Fakultet tzehničkih nauka, Univerzitet u Prištini, Kosovska Mitrovica, 2012.

[10] Babincev LJ., Rajaković Lj., Budimir M., Sredović I., *Determination of lead, cadmium and zinc applyng the stripping analysis on biomass of natural grasslands*, Biotechnology in Animal Husbandry, 27(2) (2011) 251−257.

[11] Babincev Lj., Rajaković Lj., Belošević S. Budimir M., *Simultaneous voltammetric determination of lead, cadmium and zinc water wells*, Voda i sanitarna tehnika, XLI (2) (2011) 11−14.

[12] Babincev Lj., Rajaković Lj., Budimir M., Sejmanović D., *Voltammperometric determination of lead, cadmium and zinc the air*, Ecologica, 18 (63) (2011) 510−514.

[13] Babincev Lj., Rajaković Lj., Budimir M., *Extraction of lead, cadmium and zinc on vitreous carbon*, International conference Extraction of the organic comounds ICEOC−2010, Voronezh, Russia, 2010, 169.

[14] Babincev Lj., Budimir M., Rajaković Lj.**,** *Voltammetric detzermination of lead, cadmium and zinc in plants*, Europen Conference on Analytical Chemistry Euroanalysis 16, Belgrade, Serbia, 2011, 230.

[15] Kastori, R., Bogdanović, D., Kadar, I., Milošević, N., Sekulić, P., Pucarević, M.: *Uzorkovanje zemljišta i biljaka nezagaženih i zagađenih staništa*. Matica srpska, Novi Sad, 2006.

[16] Suturović Z., Marjanović N., Pekić B., Adamov D., *Potenciometrijska striping analiza nekih teških metala u cvetu kamilice*, Acta periodica tehnologica, 32 (2001) 157−162.

[17] Babincev Lj., Rajaković Lj., Barać M., *Sadržaj olova (Pb) u listu spanaća uzgajanog u okolini Kosovske Mitrovice*, II Međunarodni simozijum, Fakultet tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica, (2009) 90-95.

[18] Maksimalno dozvoljene koncentracije opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje, Službeni list SRJ 23 (1994) 553.

[19] Zakon o zaštiti životne sredine, Službeni list RS 66 (1991) 2730.

DOI: 10.7251/JEPMSR1305007B
UDK: 631.4:543.554
Scientific paper

ANALYSIS QUALITY SOIL FROM THE ASPECT OF APPLICATION SIMULTANEOUS POTENTIOMETRIC STRIPPING ANALYSIS

Ljiljana Babincev[1], Dejan Gurešić[1], Aleksandra Perić-Grujić[2], Ljubinka Rajaković[2]
babincev@ptt.rs

[1]*Univesity of Pristina, Faculty of Technical Sciences, 38220 Kosovska Mitrovica, Serbia*
[2]*University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, 11000 Belgrade, Serbia*

Abastract

The research described in this paper is directed towards the development and application of simultaneous potentiometric stripping analysis for the determination of heavy metals (lead, cadmium and zinc) in the soil of the northern part of the territory of Kosovo and Metohija. The experiments were carried out: I) the module solution (prepared from standard solutions of metal working and deionized water), II) in the soil samples. The selected two types of land: agricultural (location next to the road in the vicinity of industrial areas) and non-agricultural (parks and playgrounds).

To that end are analyzed, compared and separated optimum parameters:

- *The working electrode is formed by depositing layer of mercury on glassy carbon with a constant stream of -49.90 μA, pH 1.6 and time deposit with a 240 s from a solution of mercury(II) nitrate.*
- *The extracting of metals from solution was performed at pH 2.1 and the potential of -1.400 V.*
- *Soil samples are after the drying, homogenisation and sifting translated in solution by dissolving with concentrated nitric and hydrochloric acid.*

The results of this study revealed are deviations for: lead -4.58%, cadmium -1.91% and zinc -1.89%. Was found that landfills mining Kombinat Trepca have a significant influence on the quality of the soil. Was found that mining landfills of Trepca have a significant influence on the quality of the soil. The highest content of investigated metals were found in soils in the immediate proximity passive and active mining landfills. Content of investigated elements, on almost all measuring places along the road, have had values above the maximum allowable.

***Key words**: lead, cadmium, zinc, soil, potentiometric stripping analysis.*

DOI: 10.7251/JEPMSR1305017A

UDK: 547.7:543:544.943.3

Naučni rad

RAZDVAJANJE I RETENCIONO PONAŠANJE DERIVATA BENZIMIDAZOLA U TANKOSLOJNOJ HROMATOGRAFIJI NA SILIKA *GELU*

Marijana Ačanski[1], Đura Vujić[2], Jovana Brkljača[2]

marijanaachanski@gmail.com

[1]*Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, 21000 Novi Sad, Srbija*

[2]*Univerzitet u Novom Sadu, Institut za prehrambene tehnologije, 21000 Novi Sad, Srbija*

Izvod

Ispitana je sposobnost razdvajanja i retenciono ponašanje tri serije derivata benzimidazola normalno-faznom hromatografijom na tankom sloju silika gela, primenom osam nevodenih eluenta. Sposobnost razdvajanja i retenciono ponašanje benzimidazola je diskutovano u svetlu prirode rastvorka i eluenta.

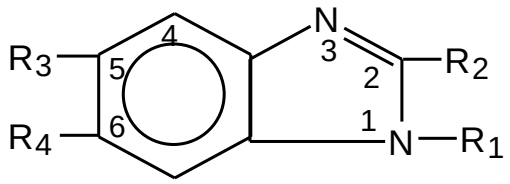
Ključne reči: *benzimidazoli, silika gel, nevodeni eluenti, retencija.*

UVOD

Benzimidazoli spadaju u grupu heterocikličnih jedinjenja. Mnogi derivati benzimidazola su biološki aktivna jedinjenja[1-3]i imaju primenu u medicini i veterini. Komercijalni preparati kao što su tiabendazol, fenbendazol, oksbendazol, albendazol, pimozid, droperidol, klemizol, hlormidazol, benperidol, i drugi se koriste kao antihelminitici, neuroleptici, antihistaminici, antialergici, fungiststici, antimikotici, i slično. Zbog toga je sintezi derivata benzimidazola, a naročito derivata 2-aminobenzimidazola posvećena posebna pažnja[4-6].

Strukturne formule i nazivi ispitanih derivata benzimidazola prikazani su u Tabeli 1. Ispitivani benzimidazoli su podeljeni u tri serije (I, II i III) u zavisnosti od supstituenata u položajima *2*, *5* i *6*.

Tabela 1. Strukturne formule i nazivi ispitanih derivata benzimidazola



Komponente	R_1	R_2	R_3	R_4
Serija I				
1.	H	NH_2	CH_3	CH_3
1.1.	C_2H_5	NH_2	CH_3	CH_3
1.2.	n-C_4H_9	NH_2	CH_3	CH_3
1.3.	n-C_6H_{13}	NH_2	CH_3	CH_3
1.4.	CH_2-C_6H_4-*m*-OCH_3	NH_2	CH_3	CH_3
1.5.	CH_2-C_6H_4-*m*-F	NH_2	CH_3	CH_3
1.6.	NH_2	NH_2	CH_3	CH_3
1.9.	CH_2-C_6H_4-*m*-CH_3	NH_2	CH_3	CH_3
Serija II				
2.	H	NH_2	H	H
2.1.	C_2H_5	NH_2	H	H
2.2.	n-C_4H_9	NH_2	H	H
2.3.	n-C_6H_{13}	NH_2	H	H
2.4.	CH_2-C_6H_4-*m*-OCH_3	NH_2	H	H
2.5.	CH_2-C_6H_4-*m*-F	NH_2	H	H
2.6.	NH_2	NH_2	H	H
2.7.	CH_2-C_6H_4-*o*-Cl	NH_2	H	H
Serija III				
3.	H	H	CH_3	CH_3
3.1.	C_2H_5	H	CH_3	CH_3
3.2.	n-C_4H_9	H	CH_3	CH_3
3.4.	CH_2-C_6H_4-*m*-OCH_3	H	CH_3	CH_3
3.5.	CH_2-C_6H_4-*m*-F	H	CH_3	CH_3
3.7.	CH_2-C_6H_4-*o*-Cl	H	CH_3	CH_3
3.8.	CH_2-C_6H_4-*m*-Cl	H	CH_3	CH_3
3.10.	CH_2-C_6H_4-*p*-CH_3	H	CH_3	CH_3

Serija I

1. 2-amino-5,6-dimetilbenzimidazol
1.1 1-etil-2-amino-5,6-dimetilbenzimidazol
1.2 1-butil-2-amino-5,6-dimetilbenzimidazol
1.3 1-heksil-2-amino-5,6-dimetilbenzimidazol
1.4 1-(2′-metoksi)benzil-2-amino-5,6-dimetilbenzimidazol
1.5 1-(2′-fluoro)benzil-2-amino-5,6-dimetilbenzimidazol
1.6 1,2-diamino-5,6-dimetilbenzimidazol
1.9 1-(2′-metil)benzil-2-amino-5,6-dimetilbenzimidazol

Serija II

2 2-aminobenzimidazol
2.1 1-etil-2-aminobenzimidazol
2.2 1- butil-2-aminobenzimidazol
2.3 1-heksil-2-aminobenzimidazol
2.4 1-(2′-metoksi)benzil-2-aminobenzimidazol
2.5 1-(2′-fluoro)benzil-2-aminobenzimidazol
2.6 1,2-diaminobenzimidazol
2.7 1-(1′-hloro)benzil-2-aminobenzimidazol

Serija III

3. 5,6-dimetilbenzimidazol
3.1 1-etil-5,6-dimetilbenzimidazol
3.2 1- butil-5,6-dimetilbenzimidazol
3.4 1-(2′-metoksi)benzil-5,6-dimetilbenzimidazol
3.5 1-(2′-fluoro)benzil-5,6-dimetilbenzimidazol
3.7 1-(1′-hloro)benzil-5,6-dimetilbenzimidazol
3.8 1-(2′-hloro)benzil-5,6-dimetilbenzimidazol
3.10 1-(3′-metil)benzil-5,6-dimetilbenzimidazol

Navedeni derivati benzimidazola su do sada ispitani na tankim slojevima silika gela i oktadecilsilika gela, zatim tečnom hromatografijom pod visokim pritiskom na polarnim i nepolarnim hemijski vezanim fazama, primenom vodenih i nevodenih eluenata [7]. U tim ispitivanjima je primećeno da se derivati benzimidazola bolje međusobno razdvajaju primenom normalno-fazne hromatografije. Zato je cilj ovog rada bio ispitivanje uticaja sastava eluenata na retenciono ponašanje 24 derivata benzimidazola u normalno-faznoj hromatografiji. U svim hromatografskim ispitivanjima kao nosač nepokretne faze korišćen je silika gel.

EKSPERIMENTALNI DEO

Priprema tankog sloja

Kao nosač za pripremu tankog sloja korišćen je silika gel GF_{254} (E. Merck, Darmstadt, Nemačka). Tanak sloj je pripremljen suspendovanjem 30g silika gela GF_{254} u 60ml destilovane vode u porculanskom avanu, do postizanja homogene smeše. Ovako pripremljena količina dovoljna je za pet staklenih ploča dimenzija 200 × 200mm. Na čiste, obezmašćene i suve ploče, tanak sloj silika gela nanošen je razvlačenjem suspenzija preko ploča pomoću aplikatora (DESAGA) u debljini sloja od 0.25mm. Ploče sa nanešenim tankim slojem sušene su na sobnoj temperaturi 24 sata, a zatim kondicionirane u komori sa konstantnom vlažnošću od 25%. Vlažnost vazduh u komori održavana je pomoću cc H_2SO_4.

Pripema benzimidazola za hromatografsko razdvajanje

Rastvori benzimidazola pripremljeni su odmeravanjem 5mg svakog derivata benzimidazola i njihovim rastvaranjem u 1 ml metanola, što znači da je maseni procentni sadržaj benzimidazola u rastvoru iznosio 0.5%.

Razvijanje hromatograma

Rastvori benzimidazola nanošeni su na tanak sloj silika gela GF_{254} i razvijeni jednodimenzionalnom ulaznom tehnikom.

Rastvori su na ploče nanošeni u obliku mrlja malih dimenzija, pomoću pogodno izvučenih kapilara. Uzorci su nanošeni pojedinačno, na međusobnom rastojanju od 1 cm i na rastojanju 1.5 cm od donje ivice ploče.

Svi hromatogrami razvijeni su na isti način, jednodimenzionalnom ulaznom tehnikom na sobnoj temperaturi. Sve ploče razvijene su pod istim uslovima, u komorama zasićenim parama pokretne faze do visine fronta rastvarača od 10 cm. Nakon razvijanja hromatograma, isti su sušeni na vazduhu. Hromatogrami su posmatrani pod UV svetlošću, λ=254 nm.

Dobijene mrlje na hromatogramu bile su jasno vidljive, pravilnih oblika, okrugle ili blago elipsaste. Svakoj mrlji je određena R_F vrednost.

Rastvarači

Za hromatografsko razvijanje ispitivanih benzimidazola korišćeni su različiti sistemi rastvarača, da bi se postiglo potpuno razdvajanje svih jedinjenja. Pripremljene dvokomponentne smeše rastvarača sadržale su jednu vrlo nepolarnu komponentu (heksan ili benzen) i jednu relativno polarnu komponentu (dietiletar, etilacetat, aceton ili 1-butanol). U izvesnim slučajevima dvokomponentnom sistemu rastvrača dodato je po 3 kapi 25% NH_3,da bi mrlje bile jasnije i pravilnijeg oblika. Smeše rastvarača pripremljene su u određenom zapreminskom odnosu komponenata. Zapremine rastvarača odmeravane su pomoću pipeta prethodno kalibrisanih. Pregled korišćenih eluenata dat je u Tabeli 2.

Tabela 2. Pregled korišćenih rastvarača

	Smeša	**Zapreminski odnos rastvarača (*v*/*v*)**
A	Heksan-dietiletar	1:9
B	Benzen-dietiletar	1:9
C	Heksan-etilacetat	3:7
D	Bezen- etilacetat	3:7
E	Heksan-aceton	7:3
F	Benzen-aceton	7:3
G	Heksan-1-butanol	8:2
H	Benzen-1-butanol	9:1

Urađena su najmanje tri hromatograma za svaki eluent i izračunate srednje R_F vrednosti. R_M vrednosti su računate preko izraza:

$$R_{M=} \log(\frac{1}{R_F - 1})$$

REZULTATI I DISKUSIJA

Ispitivani benzimidazoli su podeljeni u tri serije (Tabela 1). Seriju I čine derivati 2-amino-5,6-dimetil-benzimidazola, seriju II derivati 2-aminobenzimidazola, a seriju III derivati 5,6-dimetilbenzimidazola. R_F i R_M vrednosti ispitivanih benzimidazola za različite eluente su prikazane u Tabelama 3 i 4.

Tabela 3. R_F i R_M vrednosti ispitivanih benzimidazola u eluentima sa heksanom kao diluentom

Jed.	ELUENT							
	A		C		E		G	
	R_F	R_M	R_F	R_M	R_F	R_M	R_F	R_M
1.	-*	-	0.02	1.690	0.02	1.690	0.08	1.061
1.1	-	-	0.05	1.279	0.08	1.061	0.13	0.826
1.2	-	-	0.10	0.954	0.17	0.689	0.22	0.550
1.3	-	-	0.14	0.788	0.27	0.432	0.32	0.327
1.4	0.10	0.954	0.21	0.575	0.12	0.865	0.30	0.368
1.5	0.13	0.826	0.24	0.501	0.14	0.788	0.43	0.122
1.6	0.02	1.690	0.04	1.380	0.02	1.690	0.07	1.123
1.9	0.16	0.720	0.21	0.575	0.18	0.659	0.47	0.052
2.	-	-	0.05	1.279	0.03	1.510	0.12	0.895
2.1	-	-	0.11	0.908	0.11	0.908	0.19	0.630
2.2	-	-	0.22	0.550	0.24	0.501	0.30	0.368
2.3	-	-	0.29	0.389	0.34	0.288	0.42	0.140
2.4	0.15	0.753	0.20	0.602	0.08	1.061	0.36	0.250
2.5	0.21	0.575	0.31	0.347	0.11	0.908	0.48	0.035
2.6	0.02	1.690	0.05	1.279	0.02	1.690	0.14	0.788
2.7	0.36	0.250	0.38	0.213	0.20	0.602	0.63	-0.231
3.	-	-	0.31	0.347	0.13	0.826	0.39	0.194
3.1	-	-	0.42	0.140	0.28	0.410	0.51	-0.017
3.2	-	-	0.62	-0.213	0.39	0.194	0.62	-0.213
3.4	0.60	-0.176	0.72	-0.410	0.80	-0.602	0.64	-0.250
3.5	0.50	±0.000	0.70	-0.368	0.88	-0.865	0.72	-0.410
3.7	0.72	-0.410	0.82	-0.659	0.99	-1.996	0.83	-0.689
3.8	0.40	0.176	0.65	-0.269	0.94	-1.195	0.73	-0.432
3.10	0.50	±0.000	0.73	-0.432	0.89	-0.908	0.85	-0.753

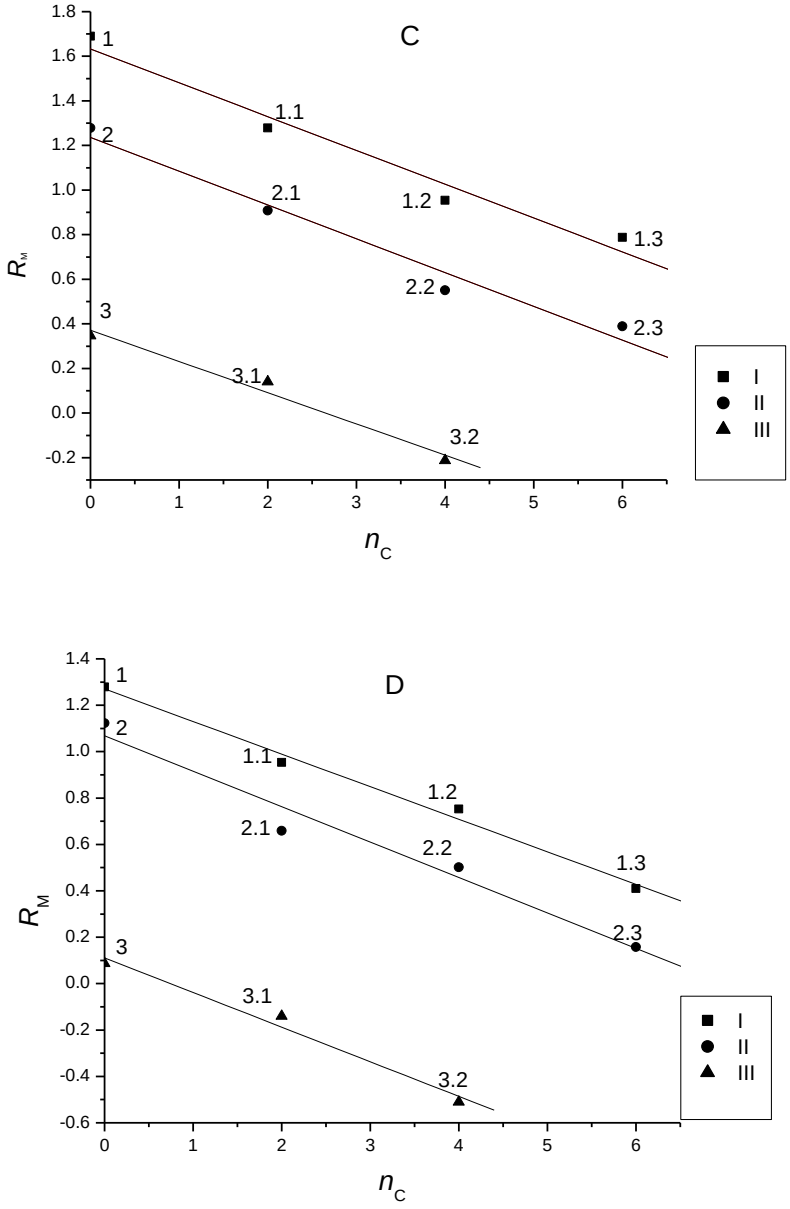
**Jedinjenja koja nemaju retencione podatke R_F su ostajala na startu.*

Tabela 4. R_F i R_M vrednosti ispitivanih benzimidazola u eluentima sa benzenom kao diluentom

Jed.	ELUENT							
	B		D		F		H	
	R_F	R_M	R_F	R_M	R_F	R_M	R_F	R_M
1.	-	-	0.05	1.279	0.08	1.061	0.03	1.510
1.1	-	-	0.10	0.954	0.32	0.327	0.08	1.061
1.2	-	-	0.15	0.753	0.54	-0.070	0.16	0.720
1.3	-	-	0.28	0.410	0.65	-0.269	0.23	0.525
1.4	0.12	0.865	0.25	0.477	0.92	-1.061	0.15	0.753
1.5	0.14	0.788	0.32	0.327	0.94	-1.195	0.20	0.602
1.6	0.02	1.690	0.06	1.195	0.16	0.720	0.03	1.510
1.9	0.15	0.753	0.34	0.288	0.97	-1.510	0.23	0.525
2.	-	-	0.07	1.123	0.15	0.753	0.04	1.380
2.1	-	-	0.18	0.659	0.42	0.140	0.13	0.826
2.2	-	-	0.24	0.501	0.61	-0.194	0.21	0.575
2.3	-	-	0.41	0.158	0.70	-0.368	0.28	0.410
2.4	0.13	0.826	0.30	0.368	0.93	-1.123	0.17	0.689
2.5	0.18	0.659	0.37	0.231	0.94	-1.195	0.21	0.575
2.6	0.04	1.380	0.07	1.123	0.19	0.630	0.05	1.276
2.7	0.34	0.288	0.48	0.035	0.92	-1.061	0.33	0.308
3.	-	-	0.45	0.087	0.62	-0.213	0.17	0.689
3.1	-	-	0.58	-0.140	0.86	-0.788	0.41	0.158
3.2	-	-	0.76	-0.510	0.92	-1.061	0.57	-0.122
3.4	0.53	-0.052	0.86	-0.788	0.97	-1.510	0.34	0.288
3.5	0.50	±0.000	0.84	-0.720	1.00		0.40	0.176
3.7	0.69	-0.347	0.97	-1.510	1.00		0.50	±0.000
3.8	0.43	0.122	0.85	-0.753	0.97	-1.510	0.42	0.140
3.10	0.54	-0.070	0.92	-10061	0.93	-1.123	0.54	-0.070

Kako je uticaj pojedinih eluenata na hromotografsko ponašanje derivata benzimidazola koji u položaju *1* poseduju alkil lance različit (jedinjenja **1**, **1.1**, **1.21.3**, **2**, **2.1**, **2.2**, **2.3**, **3**, **3.1** i **3.2**), to će njihovo ponašanje biti diskutovano odvojeno od ponašanja derivata koji u polažaju *1* sadrže amino grupu ili benzil ostatak (**1.4**, **1.5**, **1.6**, **1.9**, **2.4**, **2.5**, **2.6**, **2.7**, **3.4**, **3.5**, **3.7**, **3.8** i **3.10**).

Na slici 1. je prikazana zavisnost R_M vrednosti od broja C-atoma (n_c) u alkil lancu derivata benzimidazola, sve tri serije, za eluente heksan-etilacetat (C) i benzen-etilacetat (D).



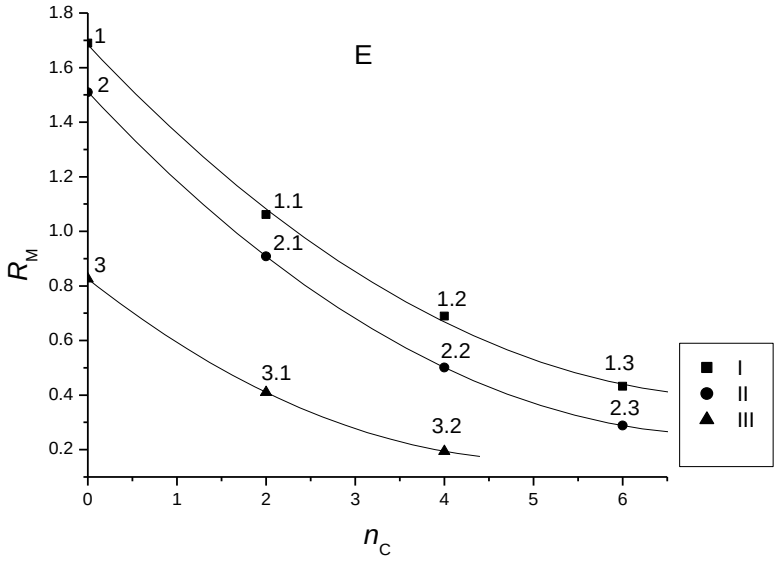
Slika 1. Zavisnost R_M vrednosti od broja C-atoma (n_c) u alkil lancu derivata benzimidazola serija I, II i III, za eluente heksan-etilacetat (C) i benzen-etilacetat (D)

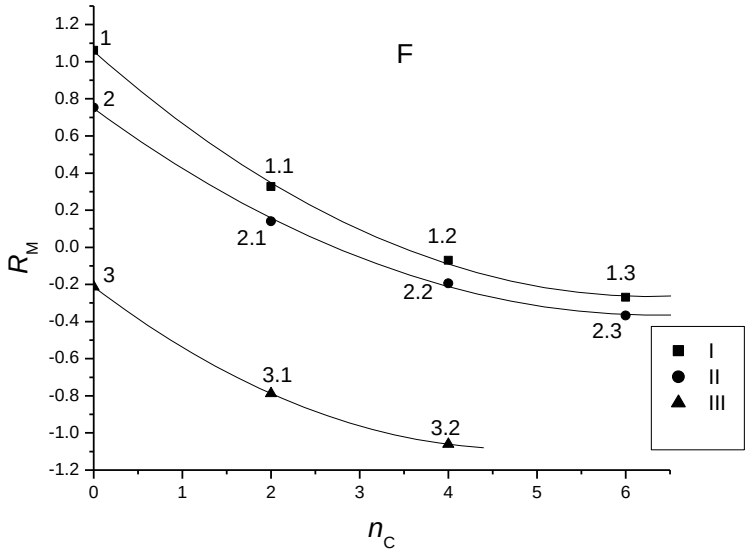
Generalno, bolja rastvorljivost benzimidazola u benzenu čini da je retencija u eluentu benzen-etilacetat manja. U oba eluenta retencija jedinjenja serije III je najniža, zbog odsustva amino grupe u položaju *2*. Jedinjenja grupe II, koja nemaju metil grupe u položajima *5* i *6*, pa su zbog toga polarnija od jedinjenja serija I i III, pokazuju manju retenciju od jedinjenja serije I. Ovakvo ponašanje jedinjenja serije II je u suprotnosti sa adsorpcionom teorijom *Snyder*-a [8].

Sa porastom alkil lanca opada retencija jedinjenja sve tri serije, što je normalno, jer opada polarnost jedinjenja. Za jedinjenja serija I i II dobijena je linearna zavisnost između vrednosti R_M i n_c=0do n_c=4. Jedinjenje u kojima je n_c=6 pokazuje nešto veću retenciju nego što se očekivalo. Takođe neočekivano, 5,6-dimetilbenzimidazol (jedinjenje **3**) pokazuje manju retenciju u odnosu na njegove 1-etil i 1-butil derivate.

Neobično ponašanje ovih jedinjenja može se objasniti prostornom orjentacijom njihovih molekula između pokretne i nepokretne faze. Amino grupa u položaju *2* je vrlo polarna i aktivna, pa se čvrsto vezuje za nepokretnu fazu, tj. silika gel. S druge strane, elektronska gustina je veća na azotu u položaju *3* nego u položaju *1*, pa N_3azot takođe teži da se veže za nepokretnu fazu, mada u manjoj meri od amino grupa. Polarni molekuli u pokretnoj fazi, opet, teže da reaguju sa azotom u položaju *1*, slabeći interakcije molekula rastvorka i nepokretne faze. U odsustvu amino grupe u položaju *2*, samo atom azota u položaju *3* reaguje sa nepokretnom fazom, i posledica toga je da retencija jedinjenja **3** opada. Supstituent na azotu u položaju *1* ga sterno ometa, redukujući interakcije između rastvorka i pokretne faze i naravno pokretljivost jedinjenja supstituisanih u položaju *1* alkil grupama.

Za hromatografsko ponašanje alkil supstituisanih benzimidazola u eluentima koji sadrže aceton (slika 2), se uglavnom može reći ono što je rečeno za eluente sa etilacetatom, izuzev što retencija ne opada linearno već krivolinijski.

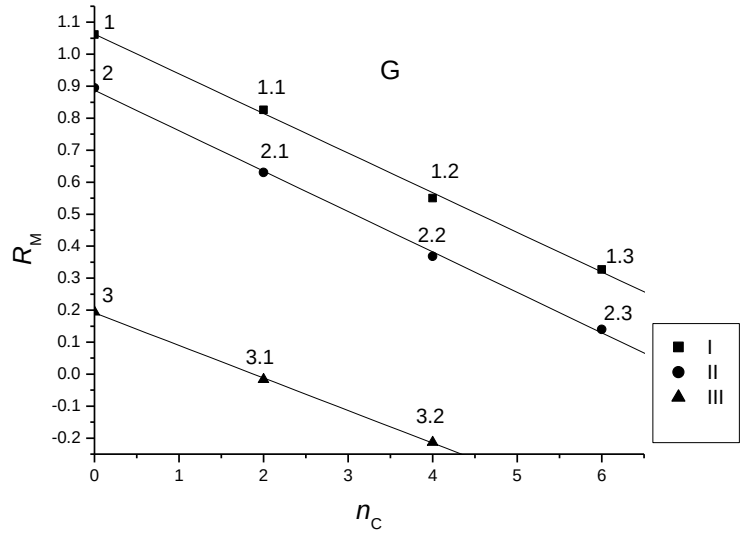


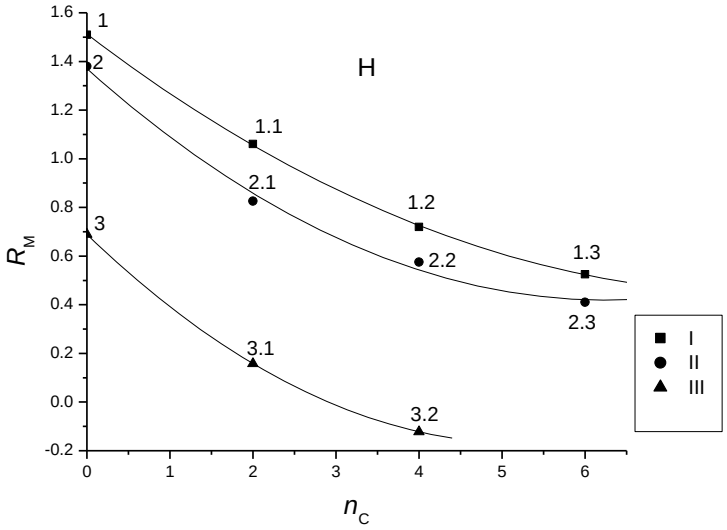


Slika 2. Zavisnost R_M vrednosti od broja C-atoma (n_c) u alkil lancu derivata benzimidazola za eluente heksan-aceton (E) i benzen-aceton (F)

To se može objasniti drugačijom prostornom orijentacijom molekula u eluentima sa acetonom u odnosu na eluente sa etilacetatom. Rastvorljivost alkil supstituisanih benzimidazola u acetonu je mnogo veća nego u etilacetatu, pa je i uticaj pokretne faze na retenciju mnogo veći. Interakcije amino grupe u položaju *2* i N_3 azota sa nepokretnm fazom su slabije, pa se odsustvo amino grupe toliko ne oseća.

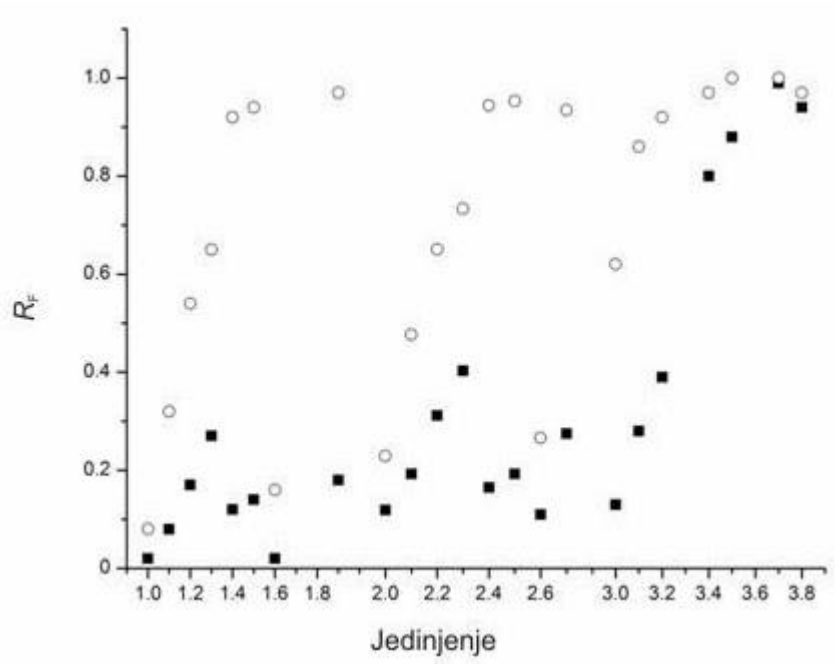
U eleuentima sa butanolom (slika 3) neobično je to što je zavisnost R_M vrednosti od n_c kada je diluent heksan pravolinijska za sve n_c vrednosti, a krivolinijska kada je dieluent benzen.





Slika 3. Zavisnost R_M vrednosti od broja C-atoma (n_c) u alkil lancu derivata benzimidazola za eluente heksan-1-butanol (G) i benzen-1-butanol (H)

Već je rečeno da je retencija derivata benzimidazola manja kada je diluent benzen, međutim ne u istom stepenu za sva jedinjenja. To se najbolje vidi na primerima kada je polarna komponenta aceton (slika 4).



Slika 4. Hromatogram razdvajanja ispitivanih benzimidazola u eluentima heksan-aceton (E,■) i benzen-aceton (F,O)

Redosled razdvajanja, recimo benzimidazola serije I u elentu heksan-aceton je **1**=**1.6**<**1.1**<**1.4**<**1.5**<**1.2**≤**1.9**<**1.3**, dok je u eluentu benzen-aceton redosled sledeći **1**<**1.6**<**1.1**<**1.2**<**1.3**<**1.4**<**1.5**<**1.9**. R_F vrednosti jedinjenja koja u položaju *1* imaju benzil ostatak su znatno niže u eluentu heksan-aceton, što znači da je rastvorljivost benzil supstituenata u benzenu znatno veća nego u heksanu. Slično se ponašaju i jedinjenja serija II i III. Eluciona moć polarne komponente binarnih smeša opada, kako se moglo očekivati sledećim redosledom: 1-butanol>aceton>etilacetat>dietiletar.

Treba naglasiti da jedinjenja **1.6** i **2.6** koja u položaju *1* sadrže amino grupu kao supstituent pokazuju jednaku ili manju retenciju, zavisno od eluenta, u odnosu na polazna jedinjenja **1** i **2**. Ovo je neočekivano s obzirom da su jedinjenja **1.6** i **2.6** polarnija od jedinjenja **1**, odnosno **2**. Najverovatnije da u jedinjenjima **1.6** i **2.6** dolazi do nastajanja vodoničnih veza između amino grupa u položajima **1** i **2**, što umanjuje njihovu baznost, odnosno polarnost, a time i retenciju.

ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata razdvajanja ispitivanih benzimidazola hromatografijom na tankim slojevima silika gela i primenom različitih nevodenih eluenata mogu se izvući sledeći zaključci:

- Benzimidazoli su jedinjenja koja u molekulu sadrže azot, koji čini da se oni ponašaju drugačije od sličnih jedinjnja koja ne sadrže azot. To se naročito odražava kod onih derivata koji na N1 atomu sadrže alkil lanac. Naime, priraštaj retencije po jednoj metilenskoj grupi nije konstantan, što bi se termodinamički moglo očekivati.
- Eluenti koji sadrže benzen mnogo bolje rastvaraju derivate koji u položaju *1* poseduju benzil ostatke nego eluenti koji sadrže heksan. To se odražava na redosled razdvajanja pojedinih derivata, kao i na stepen razdvajanja.
- Polarnija komponenta u eluentu takođe utiče na retenciju. Aceton mnogo bolje rastvara ispitivane benzimidazole nego dietiletar, etilacetat ili butanol, pa je retencija ispitivanih benzimidazola u eluentu F primetno manja.

ZAHVALNICA

Za finansijsku pomoć neophodnu za realizaciju ovog rada autori se najsrdačnije zahvaljuju Ministarstvu Republike Srbije (Projekti III 46005 i TR 31066) i Pokrajinskom Sekretarijatu za nauku i tehnološki razvoj Vojvodine (Projekat No. 114-451-2373/2011).

LITERATURA

[1] T. M. Evans, J. M. Gardiner, N. Mahmood and M. Smis, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*7 (1997) pp. 409-412.

[2] I. Yalcin, B.K. Kaymakcioglu, I. Oren, E. Sener, O. Temiz, A. Akin and N. Altanlar, *Farmaco*52(1997) pp. 685-689.

[3] M. Tuncbilek , H. Goker, R. Ertan, R. Eryigit, E. Kendi and N. Altanlar, *Archiv. der Pharm.*330, (1997) pp. 372-376.

[4] M. R. Grimmett, *Imidazole and Benzimidazole Synthesis (Best Synthetic Methods)*(Hardcover) ACADEMIC PRESS 1997.

[5] Đ. Vlaović, B. Milić and K. Mackenzie, *J. Chem. Res.*4(1989) pp.1201-1218.

[6] Đ. Vlaović , J. Čanadanović-Brunet, J. Balaž, I. Juranić,D. Đoković and K. Mackenzie, *Biosci. Biotech. Biochem.*56 (1992) pp. 199-206.

[7] M. M. Ačanski, *Tečna hromatografija derivata benzimidazola-Monografija*, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, 2010. i reference citirane u monografiji.

[8] L. R. Snyder, Principles of Adsorption Chromatography, Marcel Dekker, New York, 1968, pp.187.

DOI: 10.7251/JEPMSR1305017A
UDK: 547.7:543:544.943.3
Scientific paper

SEPARATION AND RETENTION BEHAVIOUR OF BENZIMIDAZOLE DERIVATIVES IN THIN LAYER CHROMATOGRAPHY ON SILICA GEL

Marijana Ačanski[1], Đura Vujić[2], Jovana Brkljača[2]
marijanaachanski@gmail.com

[1]*University of Novi Sad, Faculty of Technology, 21000 Novi Sad, Serbia*
[2]*University of Novi Sad, Institute of Food Technology, 21000 Novi Sad, Serbia*

Abstract

The separation ability and retention behaviour of normal phase TLC on silica with eight non-aqueous eluents, has been studied by measuring the retention constants of a series of synthesized benzimidazoles. The separation ability and retention behaviour are discussed in terms of the nature of the solute and eluent.

***Key words**: benzimidazoles, silica gel, non-aqueous eluents, retention*

DOI: 10.7251/JEPMSR1305031S

UDK: 502.21

Stručni rad

EFIKASNOST KORIŠĆENJA SUNČEVE ENERGIJE PRIJEMNICIMA SA TEČNOŠĆU I VAZDUHOM KAO NOSIOCIMA TOPLOTE

Velimir Šćekić

velimirscekic@yahoo.com

Univerzitet UNION Beograd, Fakultet za strateški i operativni menadžment,
11 070 Beograd, Srbija

Izvod

Smanjenje zaliha fosilnih – iscrpljivih, ali i neobnovljivih, goriva i povećane koncetracije štetnih gasova na globalnom nivou, uticali su na intenzivan razvoj alternativnih izvora energije, usled čega korišćenje energije sunca zauzima značajnu ulogu u proizvodnji energije iz obnovljivih izvora. U radu su prikazani sistemi i način apsorpcije sunčeve energije koncetrišućim kolektorima, čija je primena u svetu svake godine sve izraženija. Podatak, da će se na ovaj način do 2040 godine proizvoditi oko 20 % ukupne svetske potrošnje električne energije, dodatno nameće potrebu da se ovom načinu dobijanja energije posveti posebna pažnja, naročito zbog činjenice, da je manje – više, ovaj izvor na raspolaganju svim delovima planete.

***Ključne reči**: energija, sunce, solarni kolektori, vazduh, tečnost.*

UVOD

Energija je danas, jedna od najvažnijih komponenti razvoja i funkcionisanja privrede i društva uopšte. Energetika ima ključni geopolitički značaj, pri čemu dominantan doprinos ovakvom stanju stvaraju klimatske promene i sigurnost snabdevanja energentima, uzimajući u obzir pre svega činjenicu, da su rezerve nafte i prirodnog gasa ograničene i koncentrisane u malom broju država. Borbe oko pristupa energetskim izvorima, tokom istorije, često su dovodile do energetskih kriza, koje su prouzrokovale poremećaje u snabdevanju energijom na tržištu, a njihovo produbljivanje često i do brojnih sukoba uključujući i ratove.

Rezerve nafte su ograničene i pretpostavlja se da isih ima još za najviše 40-tak godina, gasa za 60-tak, a uglja za oko 200 godina. Veliki je problem što su pliće rezerve uglja (bliže površini), kao i one, koje su bile boljeg kvaliteta već eksploatisane.

To će dodatno proizvodnju energije učiniti skupljom i složnijom.

Takođe, povećanje broja stanovnika sa 2,5 milijarde 1950 g. na blizu 7 milijardi danas, ili pretpostavljenih 10 milijardi do 2050 g., kao i kontinuirano poboljšanje komfornosti življenja, dovodi do povećanja potrošnje energije, tj. tražnje. To nameće potrebu za iznalaženjem novih izvora energije, po mogućnosti iz obnovljivih izvora.

Pored energije vetra, plime i oseke, biomase, teškog vodonika i dr. posebnu pažnju treba posvetiti i energiji sunca, naročito iz razloga što je delimično dostupna svim delovima sveta, čija se adsorpcija može ostvariti raznim kolektorima.

NISKOTEMPERATURNA KONVERZIJA

Toplotna niskotemperaturna konverzija sunčevog zračenja se vrši u: [3]

- aktivnim i
- pasivnim sistemima za konverziju sunčevog zračenja (solarne kuće, staklenici, plastenici, itd.)

Za niskotemperaturnu konverziju sunčevog zračenja (temperatura radnog fluida je ispod 100°C) koriste se ravni niskotemperaturni PSE ili kako se često u praksi nazivaju "**ravni solarni kolektori**". To su uređaji koji vrše **konverziju direktne i difuzne komponente sunčevog zračenja** u toplotnu energiju, odnosno u unutrašnju energiju radnog fluida. Prema vrsti nosioca toplote ravni PSE, o kojima će i biti reči u ovom radu, se mogu podeliti na: [3]

- PSE sa tečnošću kao nosiocem toplote (vodeni PSE) i
- PSE sa vazduhom kao nosiocem toplote.

PRIJEMNICI SUNČEVE ENERGIJE SA TEČNOŠĆU KAO NOSIOCEM TOPLOTE

Radni medijum koji se koristi u PSE sa tečnošću kao nosiocem toplote je:

- voda, ili
- tečnost sa antifrizom kao dodatkom protiv zamrzavanja.

U zavisnosti od konstrukcionih karakteristika vodeni solarni kolektori se mogu podeliti na:

- nezastakljene, vodene solarne kolektore,
- kolektore sa jednim transparentom i jeftinom termoizolacijom koji se koriste za zagrevanje vode obično do 60° C i
- kolektore sa dvostrukim transparentom i dobrom termoizolacijom koji se koriste za zagrevanje vode leti do 100° C.

Nezastakljeni, vodeni solarni kolektori

Nezastakljeni, vodeni prijemnici sunčeve energije (sl.1) predstavljaju najjednostavnije i najjeftinije konstrukcije kolektora, tako da ne čudi podatak da je reč o najprodavanijoj vrsti kolektora (po kvadratnom metru) u Severnoj Americi. Kolektor je sastavljen samo od apsorbera (obično izrađen od UV otporne crne plastike (polipropilen, polietilen)), kroz koji struji voda. Obzirom da je apsorber u direktnom kontaktu sa okolnim - vazduhom (bez staklenog pokrivača i termoizolacije), apsorpcija i toplotni gubici su maksimalni, namenjeni su za niskotemperaturne aplikacije (od 24-32°C), prvenstveno grejanju vode u bazenima i uzgajalištima riba. **Ravni – vodeni - zastakljeni solarni kolektori**

Ravni niskotemperaturni solarni kolektori su u osnovi najkorišćenija i na tržištu najprisutnija vrsta solarnih kolektora, pa se često u praksi nazivaju "klasičnim kolektorima". Princip rada ravnih kolektora je relativno jednostavan - sunčevo zračenje koje "pada" na kolektor, najvećim delom prolazi kroz prednji pokrivač (transparent) i apsorbuje na površini apsorbera. Kondukcijom kroz apsorber i konvekcijom u cevima apsorbera, radni fluid preuzima toplotnu energiju sunčevog zračenja. Radne temperature koje se ostvaruju u "klasičnim kolektorima" su relativno niske i iznose oko 100°C. Ako se ne vrši odvođenje toplote radnim medijumom (prazan hod) temperature dostižu i 180°C.

Slika 1. Nezastakljeni vodeni kolektor [3]

Ravni solarni kolektori (sl.2) se sastoje od sledećih elemenata:

- kućišta
- elemenata za vezu i zaptivanje,
- termičke izolacije
- transparenta (prozirne pokrivke – staklene ploče) i
- apsorbera.

Slika 2. Ravan vodeni solarni kolektor sa paralelnim tokom tečnosti kroz apsorber [3]

Kućište PSE objedinjuje sve navedene delove solarnog kolektora u jednu funkcionalnu celinu i štiti unutrašnje delove kolektora od spoljašnjih i atmosferskih uticaja kao i od mehaničkih oštećenja. Najčešće se izrađuju od pocinkovanog čeličnog lima i valjanih aluminijumskih profila, odnosno njegovih legura (koji se predhodno eloksiraju), ali se mogu izrađivati i od jeftinijih plastičnih materijala.

Smanjenje toplotnih gubitaka se ostvaruje **termoizolacijom**, koja se postavlja u kućište kolektora iza apsorberske ploče. Materijal za izradu termoizolacije je najčešće ekspandirana poliuretanska pena, koja ne upija vodu, a delimično ukrućuje kućište. Kao termoizolatori se koriste i drugi materijali, tab 1.

Transparent solarnog kolektora zatvara prostor iznad apsorbujuće površine kolektora, čime se smanjuju toplotni gubici i obezbeđuje prolaz sunčevih zraka do apsorbera. Rastojanje između prednjeg staklenog pokrivača i apsorbera obično iznosi od 2-5 cm.

Materijal transparenta je najčešće obično prozorsko staklo debljine 4mm, a ređe kaljeno staklo debljine 5 mm. Znatno jeftiniji su prozirni plastični materijali debljine do 2 mm, nelomljivi su, laki, ali imaju veliku propustljivost za ultraljubičasto zračenje. Od nedavno upotrebljavaju se i specijalne ultravioletno stabilne plastične folije (tedlar folija, fiberglas i teflon). U zavisnosti od namene ravni solarni kolektori se izrađuju sa:

- jednim, ili
- dva prednja pokrivača.

Tabela 1. Termičke i fizičke karakteristike termoizolatora kod solarnih kolektora kao [6]

Materijal	Gustina $\rho[kg/dm^3]$	Temperatura $t[^\circ C]$	Koeficijent provođenja toplote $\lambda[W/mK]$
Poliureanska tvrda pena, ekspandirana sa CO_2	32-35	-	0,0325
Mineralna vuna	200	50	0,0465
Staklena vuna	50-200	20	0,037-0,040
Stiropor	32	20	0,027

Solarni kolektori sa jednostrukom transparentnom pokrivkom se obično koriste u instalacijama grejanja tehnološke i sanitarne vode u letnjem i u prelaznim periodima (sa prosečnom temperaturom okolnog vazduha oko 25°C). Solarni kolektori sa dvostrukom transparentom predviđeni su za eksploataciju pri nižim spoljašnjim temperaturama - u zimskom periodu, ili na vetrovitim lokacijama. Istraživanjem energetske efikasnosti solarnih kolektora došlo se do zaključka: da se u predelima sa kontinentalnom klimom, u zimskom periodu, neće ostvariti zagrevanje radnog fluida, odnosno da je energetska efikasnost jednaka nuli, ukoliko se koriste kolektori sa jednostrukim zastakljenjem, a da energetska efikasnost solarnih kolektora sa dvostrukim i trostrukim zastakljenjem iznosi oko 0,4 odnosno 0,48. Razlog neznatnog povećanja energetske efikasnosti solarnih kolektora sa trostrukom transparentnom pokrivkom u odnosu na kolektore sa dva transparenta leži u činjenici da se usled gubitaka od refleksije –smanjuje svetlosna propustljivost, tab.2.

Tabela 2. Energetska efikasnost solarnih kolektora (temperatura fluida na ulasku u solarni kolektor 60°C)[2]

Solarni kolektor sa:	Energetska efikasnost zimi*	Energetska efikasnost leti**
jednostrukim zastakljenjem	0	0,68
dvostrukim zastakljenjem	0,4	0,7
trostrukim zastakljenjem	0,48	0,7

* *Temperatura okolnog vazduha 10°C, insolacija 600W/m²*
** *Temperatura okolnog vazduha 30°C, insolacija 1000W/m²*

Apsorber transformiše energiju sunčevog zračenja u toplotnu energiju, te zato predstavlja centralni deo svakog solarnog kolektora. Apsorbovana toplota se sa apsorbera radnim fluidom (vazduhom ili tečnošću) odvodi do potrošača. Izrađuju se od metala, bakra, aluminijuma i nerđajućeg čelika, a ređe od plastičnih masa (za zagrevanje bazenske vode) ili običnog čelika koji je podložan dejstvu korozije. "Prema apsorbujućoj boji apsorbera ravni solarni kolektori se mogu podeliti na: [4]

- solarne kolektore sa neselektivnom apsorbujućim slojem,
- solarne kolektore sa selektivnom apsorbujućim slojem "

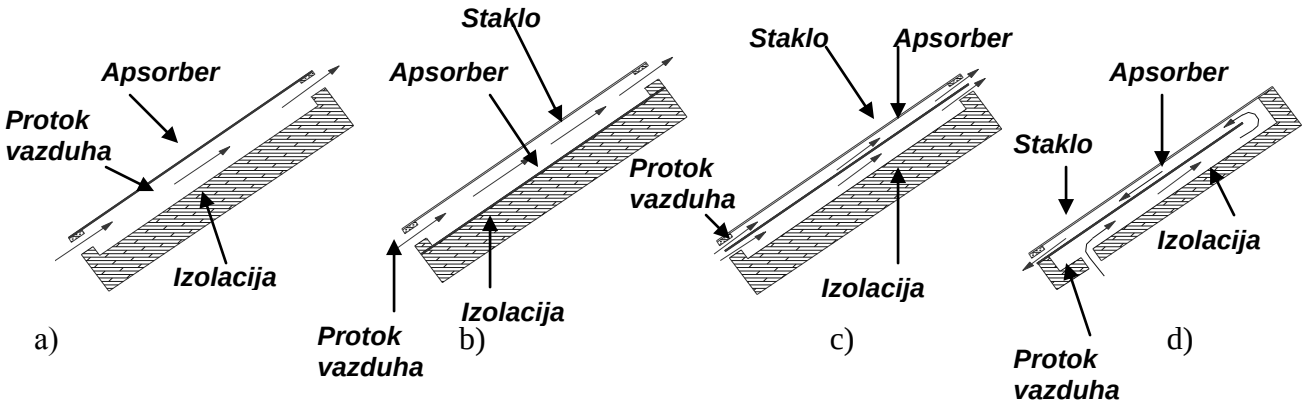
PRIJEMNICI SUNČEVE ENERGIJE SA VAZDUHOM KAO NOSIOCEM TOPLOTE

Opšte je poznata činjenica da je vazduh nezamenjljiv u klimatizaciji i ventilaciji prostora, usled čega se vazdušni solarni kolektori koriste za zagrevanje prostora u objektima, pomoću toplog vazduha, u tekstilnoj industriji, kao i za sušenje lektovitog bilja, voća i povrća u sušarama. Usled znatno lošijih karakteristika vazduha pri razmeni toplote sa pločom apsorbera, u odnosu na vodu, vazdušni kolektori se koriste za niže radne temperature. Sa druge strane vazdušno solarno grejanje u energetskom smislu, ima višu energetsku efikasnost od sistema sa tečnošću kao nosiocem toplote, kao i manju mogućnost pojave kvarova (npr. zamrzavanje ili curenje tečnosti kod sistema sa tečnim radnim fluidom).

U zavisnosti od konstrukcionih karakteristika vazdušni solarni kolektori se mogu podeliti na: [2]

- **nezastakljene** i
- **zastakljene vazdušne kolektore**

Obzirom da je temperatura apsorbera viša od temperature okolnog vazduha, apsorber nezastakljenog vazdušnog solarnog kolektora, jedan deo energije gubi konvekcijom i zračenjem toplote sa apsorbera u okolinu, a preostali deo toplote apsorber predaje radnom medijumu. Na sl. 3, su prikazana neka od konstrukcionih rešenja prolaza vazduha kroz vazdušni solarni kolektor.



Slika 3. Konstrukciona rešenja prolaza vazduha kroz vazdušni kolektor: a) nezastakljeni vazdušni kolektor; b) vazdušni kolektor sa prednjim prolazom; c) vazušni kolektor sa suspendovanim apsorberom i paralelnim prolazom; d) vazušni kolektor sa suspendovanim apsorberom [2]

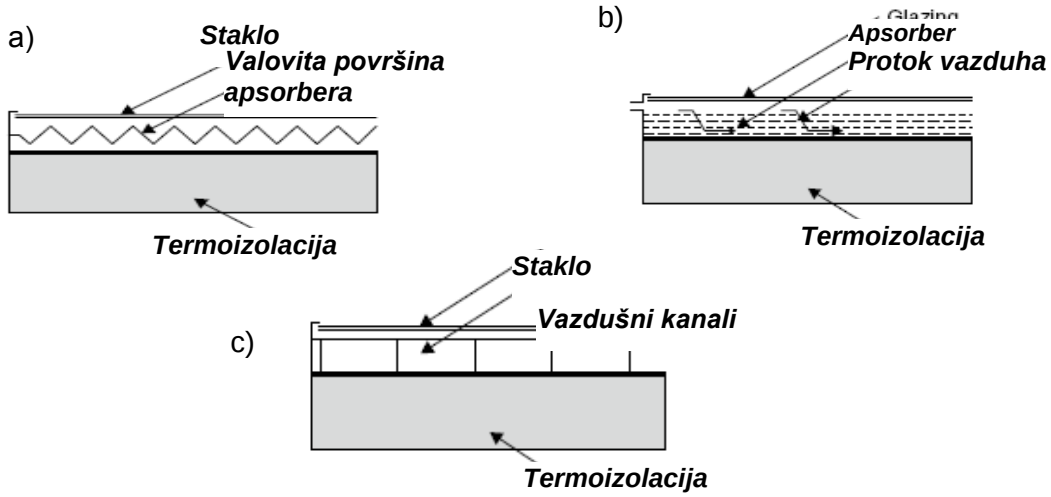
Na slici 3, prikazan je prolaz vazduha ispod ploče apsorbera koja nema staklenu pokrivku. Primer b) prikazuje prednji prolaz vazduha kroz kolektor u jednom prolazu (između apsorbera i staklene pokrivke (*front-pass*)). Veća efikasnost vazdušnog kolektora se postiže ukoliko vazduh struji između izolacije i apsorbera koji je prekriven staklom (*back-pass*). Primer c) pokazuje vazdušni kolektor sa suspendovanim apsorberom i dvostrukim paralelnim strujanjem vazduha preko apsorbera. Obzirom da se sa obe strane apsorbera struji vazduh, apsorber se ubrzano hladi. Veća efikasnost apsorbera se postiže paralelnim strujanjem vazduha u različitim smerovima (pr d) [1] .

Usled lošijih karakteristika vazduha pri razmeni toplote sa pločom apsorbera u odnosu na vodu povećava se kontaktna površina između vazduha i apsorbera. Uobičajen izgled apsorbera vazdušnih solarnih kolektora elementarnog tipa i univerzalne namene su prikazani na sl.4.

KONCENTRIŠUĆI SOLARNI KOLEKTORI

Sistemi sa koncentrisanjem sunčevog zračenja su prevenstveno namenjeni generisanju električne energije u tzv. "solarnim elektranama", mada se mogu koristiti i za pripremu tople vode, zagrevanje i hlađenje objekata, sušenje, proizvodnju pare, itd. Nemački Savet za klimatske promene (WBGU) tvrdi da će do 2050. god., OIE u južnim delovima Evrope i u području Mediterana, biti osnovni izvor energije, a dominantnu ulogu će imati solarne elektrane. Imajući u vidu činjenicu, da su koncentratori manje efikasni u oblastima sa malim brojem sunčanih dana, jer koriste samo direktnu komponentu zračenja, idealne lokacije za postavljanje ovih sistema, nalaze u tzv. "sunčevom energetskom pojasu", koji je grubo lociran između 40° južne i severne geografske širine (sl.5). U delovima pojasa koji su naj-izloženiji dejstvu Sunca, prosečne, godišnje vrednosti

insolacije su iznad 1900 kWh/m2. Pretpostavlja se da bi samo 2% površine Sahare prekrivene sistemima sa koncentratorima bilo dovoljno da zadovolji svetske potrebe za električnom energijom.
V. Šćekić

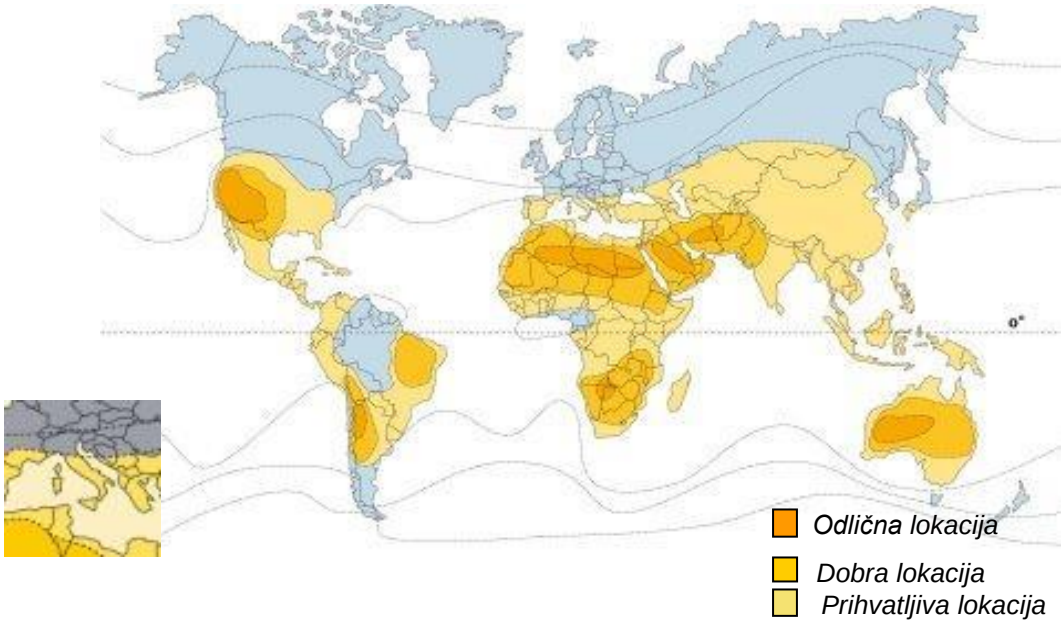


Slika 4. Šematski prikaz nekoliko uobičajenih konstrukcija apsorbera zastakljenih vazdušnih solarnih prijemnika elemrentarnog tipa [1]

Koncentratori ili fokusirajući kolektori su PSE kod kojih se sunčevi zraci zahvaćeni sa veće površine koncentrišu na neku manju površinu. Koncentracioni odnos kolektora k se može izraziti jednačinom 1.

$$k = \frac{A_p}{A_a} \tag{1}$$

gde je: $A_P\left[m^2\right]$ - površina prikupljanja sunčevog zračenja,
$A_a\left[m^2\right]$- površina apsorpcije



Slika 5. Sunčev energetski pojas (izvor:Solar Millennium AG)

Izborom odgovarajućeg koncentracionog odnosa moguće je postići željenu temperaturu u sistemu, što predstavlja i najveću prednost navedenih sistema. Za razliku od ravnih solarnih kolektora kod kojih je koncentracioni odnos uvek , koncentracioni odnos fikusirajućih kolektora može imati vrednost oko 50 za linearno – fokusirajuće kolektore, odnosno i preko 1000 za tačkasto fokusirajuće kolektore. Ukoliko je koncentracioni odnos neophodno je povremeno, a ukoliko je neophodno je konstantno kolektor usmeravati prema Suncu.

Sa povećanjem koncentracionog odnosa, raste i temperatura fluida u apsorberu (dostižu se temperature od 2000°C), tako da radni fluid u ovim sistemima najčešće nije vazduh, već voda, termičko ulje ili neki drugi fluid odgovarajućih termičkih karakteristika [7].

Tabela 3. Refleksija sa materijala koji se koriste za koncentratore sunčevog zračenja [3]

Materijal ogledala	Refleksija [%]
Srebro	94 ± 2
Zlato	76 ± 3
Aluminiziran akril	86
Anodno oksidovan aluminijum	82 ± 5
Različite aluminijumske površine	82 do 92
Bakar	75
Staklo sa slojem srebra	88

Prednost ovih sistema, u odnosu na ravne kolektore, je znatno veća termička efikasnost ovih kolektora. Termička efikasnost u najvećoj meri zavisi od vrste materijala koji se koristi. Tabela 3. prikazuje reflektujuće karakteristike nekih materijala koji se koriste za izradu ogledala koncentratora.

Na osnovu konstrukcije moguće je klasifikovati koncentrišuće solarne kolektore u kojima se ostvaruje:

- srednjetemperaturna konverzija na:
  - ❖ višedelne parabolične,
  - ❖ cilindrično-parabolične,
  - ❖ cevno-vakuumske,
  - ❖ spiralno-fokusirajuće,
  - ❖ trapezoidno-fokusirajuće kolektore, itd.

- visokotemperaturna konverzija na:
  - ❖ sferne kolektore,
  - ❖ parabolične kolektore,
  - ❖ fokusirajuće kolektore sa Frenelovim sočivima,
  - ❖ Frenelove koncentratore sa ogledalima

U pogledu namene koncentratori (fokusirajući kolektori) se mogu podeliti na:

- heliostate,
- solarne termoelektrane i
- solarne peći [5]

Koncentatori imaju i nedostatke od kojih će samo neki biti navedeni. Za postavljanje sistema sa koncentratorima neophodne su velike površine poljoprivrednog ili građevinskog zemljišta, jer je njihovo postavljanje na krovove poslovnih i stambenih objekata uglavnom nemoguće. Tako npr. sistemi sa linearnim Fresnel – ovim reflektorima zauzimaju oko $4-6m^2/MWh$, sistemi sa paraboličnim kolektorima oko $6-8m^2/MWh$, a sistemi sa paraboličnim koncentratorom i centralnim prijemnikom $8-12m^2/MWh$ instalisane snage, [3]. Za razliku od ravnih kolektora, koncentratori prikupljaju veoma malo difuznog zračenja, koje u toku toplih, oblačnih dana može biti intenzivno. Reflektujuće površine tokom vremena gube svoje prvobitne karakteristike (prljaju se), tako da ih je neophodno povremeno čistiti ili ponovo površinski obraditi (u oblastima sa malom količinom padavina čišćenje reflektujućih površina se obavlja na svaka dva meseca).

HIBRIDNI SOLARNI KOLEKTORI

Pod hibridnim solarnim kolektorima podrazumevaju se kolektori u kojima se vrši istovremeno pretvaranje sunčevog zračenja u toplotnu i električnu energiju. Ugradnjom ovih kolektora zauzima se mnogo manja površina krova i troškovi ugradnje su mnogo niži u odnosu na slučaj kada bi se zasebno postavljali solarni kolektori i FN moduli. Postoje:

- hibridni vazdušni solarni kolektori
- hibridni vodeni solarni kolektori
- hibridni solarni kolektori sa koncentrišućim sistemima sunčevog zračenja.

Hibridni vazdušni solarni kolektori su najjeftinija varijanta hibridnih kolektora. Uglavnom se koriste kao deo solarne arhitekture (integrisani u objekat) i to uglavnom u oblastima sa: malo sunčanih dana, puno oblačnosti i niskim spoljnim temperaturama. Limitirajući faktor za instalaciju hibridnih vazdušnih kolektora u oblastima bližim ekvatoru predstavlja temperatura okolnog vazduha, koja tokom većeg dela godine prelazi 20°C.

Naime, smanjene vrednosti efikasnosti FN modula nastale usled povećanja temperature, je nemoguće uvećati povećanjem masenog protoka vazduha kroz FN modul ukoliko je temperatura okolnog vazduha visoka. Konstrukcija hibridnog vazdušnog kolektora prikazana na slici 6. a (prednji prolaz vazduha) ima najmanju energetsku efikasnost. Sa povećanjem protoka vazduha smanjuje se radna temperatura kolektora, dakle raste termička efikasnost.

Ukupna efikasnost hibridnoih solarnih kolektora se može definisati kao:

$$\eta_{HSK} = \eta_{PV} + \eta_{SK} \tag{2}$$

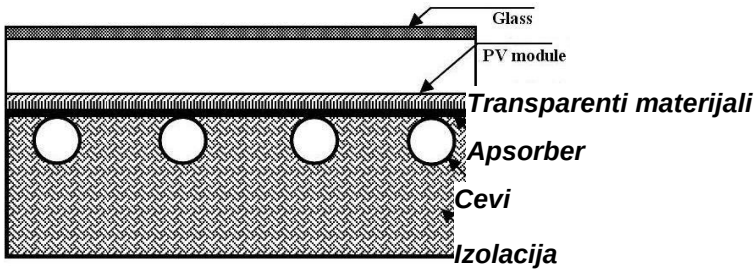
gde je: η_{PV} - efikasnost FN modula,

η_{SK} - efikasnost solarnog kolektora (termička efikasnost)

Termička efikasnost solarnog kolektora je za desetak procenata niža ukoliko je FN modul u pogonu. U suprotnom se sva energija sunčevog zračenja transformiše u toplotnu energiju.

Nezavisno od konstrukcije, glavni deo hibridnih solarnih kolektora je apsorberska ploča koja nosi fotonaponsku ćeluju. Obzirom da FN panel i apsorberska ploča imaju različit koeficijent termičkog širenja spajaju se tankim slojem fleksibilnih transparentnih materijala

Konstrukcija hibridnog vodenog solarnog kolektora, prikazana na sl. 6. je konstruisana tako da radni fluid ima što veći kontakt sa površinom apsorbera, a samim tim i površinom FN modula. Usled neposrednog kontakta FN modula i aporbera povećava se temperatura FN modula, a samim tim i smanjuje njegova efikasnost. Ovaj problem je moguće rešiti povećanjem masenog protoka vode kroz sistem, čime se povećava efikasnost FN modula i smanjuje temperatura apsorbera.



Slika 6. Konstrukcija hibridnog vodenog solarnog kolektora

CENA SOLARNIH KOLEKTORA I SISTEMA

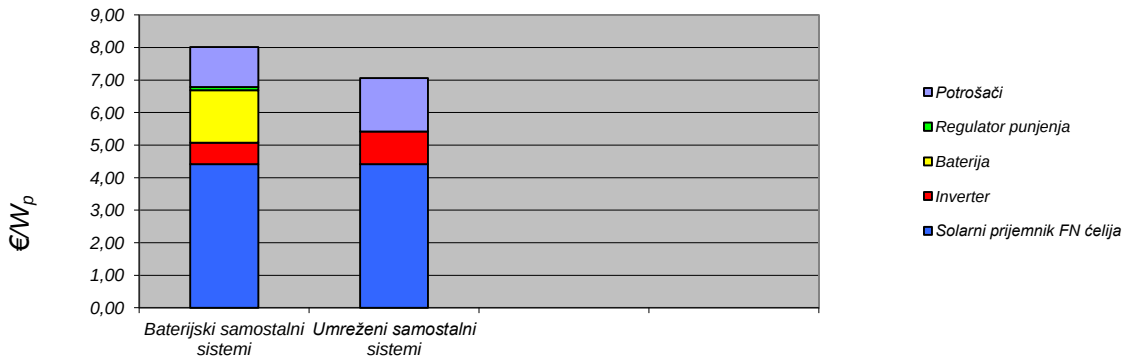
Troškovi solarnih sistema zavise od veličine, konstrukcije i namene solarnog sistema. Investicioni troškovi npr. kućnih solarnih sistema (<10 m^2) koji se koriste za zagrevanje sanitarne vode obuhvataju: troškove kolektora, cevnog sistema, solarnog bojlera, automatike, cirkulacione pumpe, sigurnosnih uređaja (ekspanzioni sud).

Cena sistema sa 4 m^2 solarnih kolektora, koji godišnje proizvede oko 2800 kWh toplotne energije u Srbiji iznosi od 1500 - 2000 €. Investicioni troškovi istog sistema u EU iznose i preko 3000 €. U oblastima Evrope koji su bliže ekvatoru, a koje nemaju problema sa mržnjenjem vode, koriste se relativno jeftini termosifonski sitemi, čija je cena zahvaljujući značajnim subvencijama države obično ispod 1000 €.

Cena m^2 ravnih vodenih solarnih kolektora na tržištu iznosi od 80-300 €, zavisno od korišćenih materijala i tehnologije. Cena vakuumskih kolektora je viša i obično je iznad 400 €. Maloprodajna cena vakuumskih solarnih kolektora npr. firme "Vaillant" VFK 570 koji se sastoji od dva modula sa 6 ili 12 cevi iznosi 835 €. Jedini specijalizovani proizvođač solarne opreme na teritoriji Srbije firma "Elsol" iz Požarevca prodaje ravne solarne kolektore po ceni od oko 120 €/m^2. Cena kućnog solarnog sistema istog proizvođača (površine kolektora 4 m^2 i zapremine bojlera 150) iznosi oko 1800€.

Solarni sistemi za klimatizaciju objekata su još uvek veoma skupi. Cena sistema za klimatizaciju objekta u Srbiji iznosi od 50-100 €/m^2, zavisno od termičkih karakteristika zidova, mogućnosti aplikacije integralnih solarnih kolektora sa vazduhom kao radnim medijumom, orjentacije objekta, rasporeda prostorija i prozora na objektu, što zavisno od površine objekta iznosi 3000 - 6000 €/domaćinstvu. Cena istih sistema u EU iznosi od 9500 -20000 € (veća vrednost važi za objekte površine iznad 300 m^2).

Da cena FN modula ubrzano pada, dovoljno govori podatak da je tokom 1975. god., cena FN modula iznosila 65 €/W_p, dok trenutna cena u zavisnosti od sistema i tipa FN ćelija, u svetu iznosi od 2-4 €/W_p. Cena kompletnih sistema (sa transformacijom električne energije na zahtevani nivo) iznosi od 4 - 8 €/W_p (sl.7). Obzirom da tržište solarnim kolektorima (koji su isplativiji od FN sistema) u Srbiji praktično ne postoji, najverovatnije da bez značajnih subvencioniranja države u narednom periodu neće biti značajnijih investicija u oblasti FN ćelija.



Slika 7. Udeo komponenti u ceni FN sistema (izvor: Sharp, Solar Power, Solarbuzz)

ZAKLJUČAK

Pored energije vetra, plime i oseke, biomase i teškog vodonika, posebnu pažnju treba posvetiti i energiji sunca, jer je manje – više dostupna svim delovima sveta.

Istraživanjem energetske efikasnosti solarnih kolektora došlo se do zaključka: da se u predelima sa kontinentalnom klimom, u zimskom periodu, neće ostvariti zagrevanje radnog fluida, odnosno da je energetska efikasnost jednaka nuli, ukoliko se koriste kolektori sa jednostrukim zastakljenjem, a da energetska efikasnost solarnih kolektora sa dvostrukim i trostrukim zastakljenjem iznosi oko 0,4 odnosno 0,48. Sistemi sa koncentrisanjem sunčevog zračenja su prevenstveno namenjeni generisanju električne energije u tzv. "solarnim elektranama", mada se mogu koristiti i za pripremu tople vode, zagrevanje i hlađenje objekata, sušenje, proizvodnju pare, itd.

Hibridni vazdušni solarni kolektori su najjeftinija varijanta hibridnih kolektora i koriste se kao deo solarne arhitekture (integrisani u objekat) i to uglavnom u oblastima sa: malo sunčanih dana, puno oblačnosti i niskim spoljnim temperaturama.Troškovi solarnih sistema zavise od veličine, konstrukcije i namene solarnog sistema.

LITERATURA

[1] Breeze, P., Vieira da Rosa, A., Doble, M., Gupta, H., Kalogirou, S., Maegaard, P., Pistoia, G., Roy, S., Sørensen, B., Kruthiventi, A.K., *Renewable Energy Focus Handbook* , Elsevier, Oxford 2009, str. 128.

[2] Ekechukwu, O.V. , Norton, B., *Review of solar-energy drying systems III: Low temperature air-heating solar collectors for crop drying applications*, Energy Conversion& Management 40, Elsevier Ltd., London 1999., str. 112.

[3] Kalogirou, S. A., *Solar Energy Engineering: Processes and Systems,* 1-st edition, Elsevier Inc., London 2009., str. 26.

[4] Lambić, M., *Priručnik za solarno grejanje*, Naučna knjiga, Beograd, 1992., str. 65.

[5] Pagliaro, M., Palmisano, G., Ciriminna, R., *Flexible Solar Cells,* Willey-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2008., str. 212.

[6] Stamenković, I., i grupa autora, *Kontinualni postupci dobijanja biodizela*, časopis Hemijska industrija, br.1Savez hemijskih inženjera, Beograd 2009, str. 62-72.

[7] Weiss, W., Mauthner, F., Solar Heat Worldwide, Markets and Contribution to the Energy Supply IEA Solar Heating & Cooling Programme, International Energy Agency, 2010., str. 78.

DOI: 10.7251/JEPMSR1305031S

UDK: 502.21

Professional paper

EFFICIENT USE OF SOLAR ENERGY RECEIVERS WITH LIQUID AND AIR AS HEAT CARRIERS

Velimir Šćekić

velimirscekic@yahoo.com

University UNION Belgrade, Faculty for Strategic and Operational Management, 11070 Belgrade, Serbia

Abstract

Reduction of fossil - iscrpljivih, but also non-renewable, fuels and increased concentrations of greenhouse gases on a global scale, have led to rapid development of alternative energy sources, resulting in the use of solar energy occupies an important role in the production of energy from renewable sources. The paper presents the system and method of absorption of solar energy collectors koncetrišućim, and its application in the world every year become more pronounced. The fact that it will be this way until the year 2040 to produce about 20% of world electricity consumption, additionally imposes the requirement that the method of obtaining energy special attention, especially because of the fact that it is less - more, this resource available to all parts of planet.

Key words: *energy, solar, solar collectors, air, liquid.*

DOI: 10.7251/JEPMSR1305045B
UDK: 669.3:632.952
Naučni rad

KORIŠTENJE OTPADNOG BAKRA ZA PROIZVODNJU FUNGICIDNIH SREDSTAVA ZA ZAŠTITU BILJA

Mustafa Burgić[1], Amir Fazlić[1], Mirela Burgić Salihović[2]

[1]*Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet, 75000 Tuzla, Bosna i Hercegovina*
[2]*Sisecam soda, 75300 Lukavac, Bosna i Hercegovina*

Izvod

Otpadni bakar koji se odlaže uslijed zamjene ili istrošenosti uređaja, predstavlja značajnu sirovinu za korištenje u različite namjene. Pored najjednostavnijeg načina da se isti ponovo vraća na pretapanje u procesu dobijanja metalnog ili elektrolitičkog bakra, moguće je korištenje istog za proizvodnju bakaroksihlorida kao dvojne soli, jedne od najefikasnijih fungicidnih sredstava za zaštitu biljaka koji je nezamjenjiv preparat u zaštiti vinogradarstva i voćarstva. Ovdje je razmatrana proizvodnja od odpadaka bakra koji se prikupljanjem u različitim radionicama, pri obradi metala ili elektro-radionicama može naći u značajnoj količini. Rezultati pokazuju da se ovim postupkom može otpadni bakar upotrijebiti za dobijanje kvalitetanog 56% bakaroksihlorida.

Ključne riječi: *bakar, bakaroksihlorid, sredstvo za zaštitu bilja.*

UVOD

Bakaroksihlorid- $3Cu(OH)_2 \cdot CuCl_2$ je dvojna so bakra, hlora, kiseonika i vode. To je so svijetlo – zelene boje bez mirisa [1]. U vodi i organskim rastvaračima je nerastvorna, dok je slabe kiseline razaraju. Rastvara se u amonijaku, gradeći kompleksna jedinjenja. Ne spada u naročito stabilna jedinjenja, jer dugim stajanjem na vazduhu i u prisustvu vlage se razlaže. Najviše se koristi kao sredstvo za zaštitu bilja čiji se koncentrat formuliše i upotrebljava kao prašivo, uljna ili vodena suspenzija [2].

Poznato je više načina i patenata za dobijanje bakaroksihlorida. Ove tehnologije su relativno slične, samo što svaki od proizvođača polazi od različite sirovinske baze, a ona je: bakar ili njegove soli, te hloridi alkalnih i zemnoalkalnih metala koji se oksidišu kiseonikom iz vazduha [3].

EKSPERIMENTALNI DIO

Obuhvatio je dva postupka za proizvodnju [4].
Prva faza u proizvodnji bakaroksihlorida je dobijanje plavog kamena, bakarsulfata $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ u tornjevima obloženim olovom.
Cilj rada- praktično izučavanje uslova dobijanja $CuSO_4$ i dobijanje bakaroksihlorida.
Osnovne sirovine korištene u eksperimentu su: otpadni bakar i sumpordioksid po prvom postupku, te otpadni bakar i sumporna kiselina po drugom postupku [4].

Metod dobijanja bakarnog sulfata iz otpadnok bakra i SO_2 gasa

Sposobnost dobijanja bakarnog sulfata iz bakarnog oksida i sumpordioksida zasniva se na rastvaranju bakarnog oksida (ili metalnog bakra) u rastoru uz uvođenje SO_2 gasa. Veoma ekonomičan način, u kojem se umjesto sumporne kiseline koristi SO_2 gas.
Kod propuštanje gasa, koji sadrži SO_2 i O_2, kroz zagrijan rastvor, u kojem se nalaze joni bakra, odvija se katalitička reakcija oksidacije SO_2 i obrazuje sumporna kiselina [4]:

$$2SO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 \qquad (1)$$

Zato pri obrađivanju otpadnim SO_2 gasom, pomiješanim sa vazduhom, vodene suspenzije bakarnog oksida (CuO), koja sadrži jone bakra, dolazi do rastvaranja bakarnog oksida i obrazovanja sumporne kiseline, i suspenzija se transformiše u rastvor bakarnog sulfata ($CuSO_4$):

$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O \qquad (2)$$

Druga, paralelna reakcija je reakcija kod koje se odvija djelimična redukcija sumpornim gasom, dvovalentnog (oksidnog) bakra u jednovalantni uz stvaranje slaborastvorne Ševrelove soli – kompleksne soli dihidrata kupri-kuprosulfita – $Cu(CuSO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ili $CuSO_3 \cdot Cu_2SO_3 \cdot 2H_2O$, dovodi takođe do nastajanja H_2SO_4 (reakcija 3) [5].

$$3CuSO_4 + 3H_2SO_3 + 3H_2O \rightarrow CuSO_3 \cdot Cu_2SO_3 \cdot 2H_2O + 4H_2SO_4 \qquad (3)$$

Pri daljnjoj obradi $CuSO_3 \cdot Cu_2SO_3 \cdot 2H_2O$ suspenzije sa SO_2 gasom, nastaje $CuSO_4$:

$$CuSO_3 \cdot Cu_2SO_3 \cdot 2H_2O + SO_2 + 2O_2 \rightarrow 3CuSO_4 + 2H_2O \qquad (4)$$

Reakcije (3) i (4) kao sumu daju reakciju (1), a ukupan proces može biti prikazan jednačinom:

$$2CuO + 2SO_2 + O_2 \rightarrow 2CuSO_4 \qquad (5)$$

Rastvorljivost $CuSO_3 \cdot Cu_2SO_3 \cdot 2H_2O$ u rastvoru $CuSO_4$ značajno je veća, nego u vodi. Zato ova so, kada je suspendirana u rastvoru $CuSO_4$, se oksiduje brže, nego u vodenoj suspenziji. Shodno tome, za pripremanje polazne suspemnije CuO nije pogodno uzimati vodu nego rastvor $CuSO_4$.

Šema uređaja i redosljed izvođenja eksperimenta

Kao reaktor služi staklena posuda (slika 1) kojoj je u donjem užem dijelu zalemljena porozna staklena ploča 2 (filter), koji služi za disperziju gasa. Iznad reaktora postavljen je vodeni hladnjak 3 za kondenzaciju ponešenih gasnih para, i povrat kondenzata u reaktor, što sprečava značajno povećanje koncentracije rastvora i kristalizacije $CuSO_4$ u reaktoru.

Pripremljeni zasićeni rastvora $CuSO_4$ pri 15 - 25 ^{0}C, dozira se u količini (200 cm^3) u reaktor 6 (slika 2), kroz otvor u gornjem dijelu uređaja. Kroz taj isti otvor dozira se u reaktor oko 20 g CuO, i otvor zatvaramo. Količinu CuO izračunavamo tako, da bi poslije provedene reakcije sadržaj $CuSO_4$ u rastvoru približno udvostručili [6].

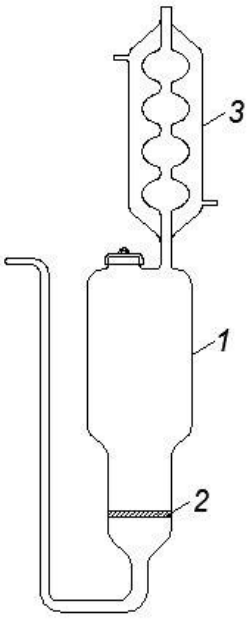
Pri temperaturi 15 - 25 $^\circ$C zasićeni rastvor sadrži 190–225 g/l $CuSO_4$, pri 90 $^\circ$C – 627 g/l. Za izbjegavanje kristalizacije $CuSO_4$ u reaktoru je bolje ograničiti povećanje koncentracije pri kraju procesa približno do 400 g/l, što odgovara rastvorljivosti soli pri 60°C.

Reaktor zagrijavamo na 85 do 90 $^\circ$C. Temperaturu kontrolišemo prema termometru 9, postavljenom u vodeno kupatilo. Zatim se kroz reaktor propušta smjesa SO_2 gasa sa vazduhom. Sumporni gas dolazi iz boce 1 kroz reometar 3 u mješač 5. Tu se dodaje vazduh iz balona 2, snabdjeven reduktorom i slavinom za regulisanje, kroz reometar 4. (Umjesto balona sa komprimovanim vazduhom može biti korištena laboratorijska vazdušna duvaljka). Iz mješača gasna smjesa dolazi u reaktor 6 i barbotira kroz suspenziju. Odlazeći gas prolazi kroz hladnjak 7 i odvodi prema izlazu.

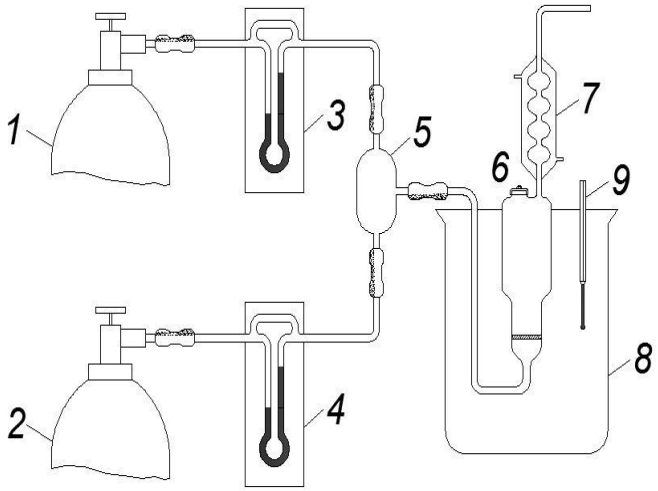
Gasna smjesa se propušta brzinom od 30 – 35 l/h* do praktično potpunog iščezavanja suspenzije, tj. do rastvaranja čvrste faze – CuO i obrazovanja u procesu reakcijom sulfitne soli- Ševfrelova so, dajući crvenu boju. Sastav i brzina propuštanja gasne smjese reguliše se pomoću reometara, uz prethodno proračunat odnos volumena SO_2 i vazduha. Pri volumnom odnosu SO_2: O_2 = 1:4 na 1 *l* SO_2 neophodno je dodati u reaktor 19 *l* vazduha; pri tom volumenu koncentracija SO_2 u gasnoj smjesi će biti jednaka 5 %.

Po okončanju reakcije rastvor $CuSO_4$ izlivamo u kristalizator i ohladimo do 15 – 20 $^\circ$C.

Izdvojene kristale $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ odvajamo na filteru.Dobijene kristale sušimo 90–100 °C u sušnici i nakon toga izmjeri se njegova težina. Zatim se sastavlja materijalni bilans procesa po $CuSO_4$ i izračuna njegov prinos prema potrošenom CuO. Za sastavljanje materijalnog bilansa neophodno je odrediditi analizu na sadržaj $CuSO_4$ u polaznom rastvoru $CuSO_4$ i u matičnom rastvoru, takođe zaostali poslije odjeljivanja kristala uz mjerenje volumena zaostalog matičnog rastvora.



Slika 1. Reaktor sa kondenzatorom para za dobijanje bakarsulfata



Slika 2. Uređaj za sulfatizaciju CuO 1-balon sa komprimovanim vazduhom , 3 i 4-reometri; 5-mješač, 6-reaktor; 7-kondenzator; 8-vodeno kupatilo, 9-termometar.

*Ova brzina i navedeni gornji volumen početnog rastvora je povoljan kod dijametra donjeg dijela reakcione posude od 40 mm. Pri dijametru 20 mm slijedi propuštanje gasa sa brzinom 10 l/h i volumen rastvora mora biti odgovarajuće umanjen.

Proizvodnje bakaroksihlorida iz metalnog bakra i H_2SO_4

Prva faza u proizvodnji bakaroksihlorida se odvija preko dobijanja plavog kamena, bakarsulfata $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ u tornjevima obloženim olovom, slika 3.

Sa donje strane se uduvava vodena para, a sa gornje se raspršava H_2SO_4 preko isjeckanog metalnog bakra.

Dobijeni rastvor koncentracije 700 g/l ide u taložnike, gdje se mulj odvaja od bistrog bakarnog rastvora. Bakarni rastvor se prabacuje u kade za kristalizaciju (obložene olovom) u kojima se na olovnim šipkama hvataju kristali plavog kamena, a potom skidaju i centrifugira plavi kamen.

Naredna faza u dobijanju bakaroksihlorida se sastoji u dobijanju kuprihlorida $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ u reaktoru od gvozdenog lima koji je poolovljen. Pripremljeni rastvor plavog kamena određene koncentracije iz kade 1 (slika 4), prebaci se u reaktor 2, zagrije do odgovarajuće temperature a potom ručno ubacuje usitnjeni NaCl u odgovarajućem stehiometrijskom odnosu gdje se odvija slijedeća reakcija [7]:

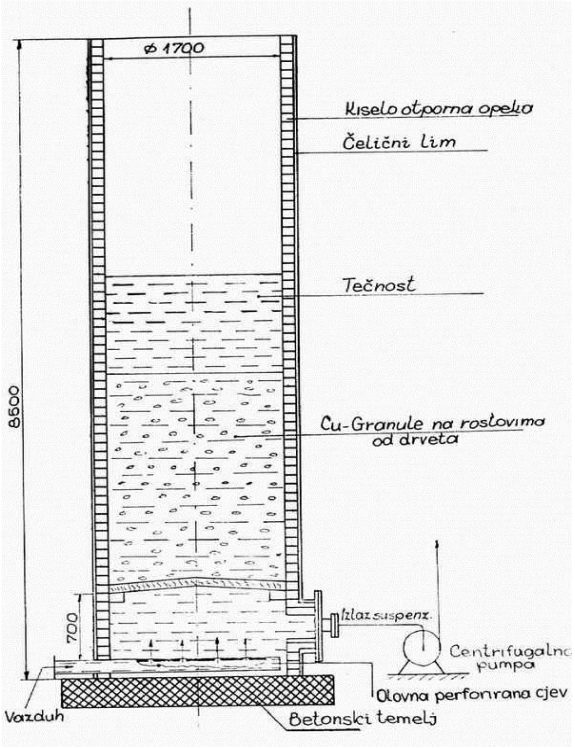
$$CuSO_4 + 2\ NaCl \rightarrow CuCl_2 + Na_2SO_4 \qquad (6)$$

Dobijeni rastvor kuprihlorida je zelene boje koncentracije oko 220 g/l $CuCl_2$.

Zavisnost rastvorljivosti kuprihlorida od temperature prikazana je u tabeli 1.

Tabela 1. Zavisnost rastvorljivosti $CuCl_2$ u funkciji temperature

Temperatura °C	0	20	40	60	80	100
g/($CuCl_2$/100g H_2O	40,9	40,7	44,7	47,4	50,1	53,7



Slika 3. Toranj za oksidaciju u proizvodnji bakaroksihlorida 56%

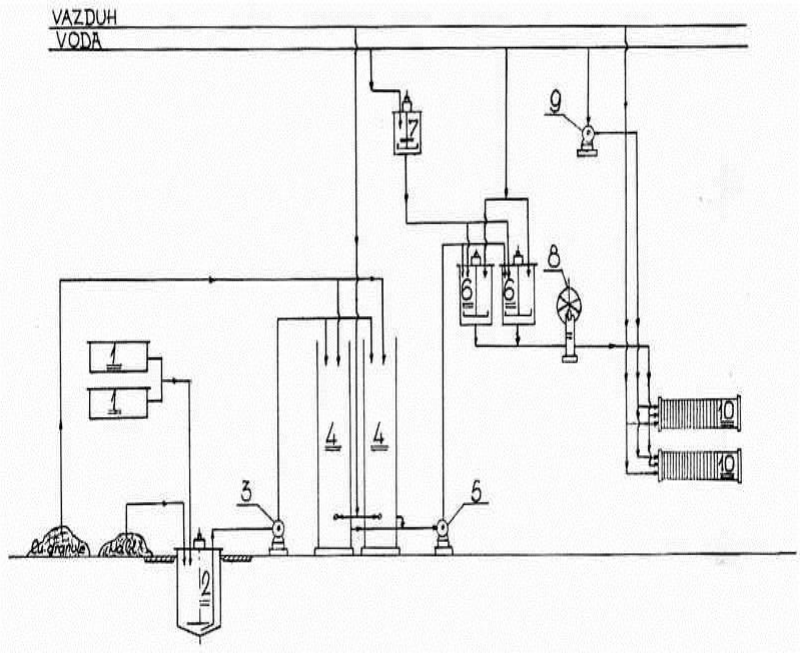
Kada se u jedan od postojeća dva tornja 4 (slika 4) postave dizne za uduvavanje vazduha u kojima se nalaze komadi metalnog bakra, tada se preko olovnog voda ubaci pripremljena količina kuprihlorida gdje odmah dolazi do hemijske reakcije:

$$CuCl_2 + Cu \rightarrow CuCl \qquad (7)$$

Jednovremenim uvođenjem kiseonika dolazi do nastajanja:

$$6\ CuCl + 3\ H_2O + 1{,}5\ O_2 \rightarrow 3\ CuO{\cdot}CuCl_2{\cdot}3H_2O + 2\ CuCl_2 \qquad (8)$$

Ova reakcija se odvija kontinuirano pri čemu reaguje metalni bakar sa rastvorom kuprihlorida i kiseonika iz vazduha. U toku izvođenja procesa potrebno je održavati temperaturu 40 – 50°C. Gornje reakcije teku istovremeno u tornju priloženim na slici 4.



Slika 4. Postrojenje za proizvodnju bakaroksihlorida 56 %

1 – kada za rastvaranje plavog kamena; 2- posuda za reakciju; 3 – centrifugalna pumpa; 4 – toranj za oksidaciju; 5 – centrifugalna pumpa; 6 – posuda za neutralizaciju, 7 – posuda za rastvaranje Na_2CO_3, 8 – klipna pimpa 9 – centrifugalna puma za ispiranje; 10 – filter presa

Reakcija svake šarže završava kada reagenasa nema više i započinje ponovo novim dodavanjem bakarnih opiljaka ili komada do određene visine i ponovnim ubacivanjem kuprihlorida i kiseonika iz vazduha pri navedenoj temperaturi.

Slijedeća faza je neutralizacija suspenzije.

Po završetku reakcije kada je filtrat bistar, suspenzija se prebacuje centrifugalnom poolovljenom pumpom 5 u jedan od postojećih taložnika 6, za neutralizaciju. Suspenzija je nešto kisela, pH = 5 od kuprihlorida i neutrališe se rastvorom Na_2CO_3 pripremljenom u tu svrhu iz posude 7.

Navedena neutralizacija ide po reakciji:

$$4\ CuCl_2 + 3\ Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow 3\ CuO{\cdot}CuCl_2{\cdot}3H_2O + 3CO_2 + 6\ NaCl \qquad (9)$$

Dodavanje Na_2CO_3 se vrši sve dok pH vrijednost sredine ne bude 7 – 8, odnosno do slabo alkalne reakcije. Kako se u rastvoru nalazi Na_2SO_4 i NaCl to se u istom počinje dekantirati bistri dio od taloga. Preostale operacije filtracije suspenzije se obavlja preko ramske filter prese kako je to prikazano na slici 4.

U nastavku slijede operacije sušenja, drobljenja i mljevenja a potom pakovanje i uskladištenje.

Materijalni bilans jedne šarže u industrijskim uslovima

Rezultati i mjerenja urađeni su za jednu tonu šaržne proizvodnje bakaroksihlorida u pogonskim uslovima na 1000 kg otpadnog bakra.

Tabela 1. Materijalni bilans proizvodnje bakaroksihlorida na 1000 kg bakra

Ulaz		Izlaz	
bakarne granule	1000 kg	bakaroksihlorid	2219 kg
plavi kamen	1300 kg	natrijumhlorid.	110 kg
natrijumsulfat	738 kg	ugljendioksid	40 kg
natrijumhlorid	657 kg		
natrijumkarbonat	95 kg		
kiseonik	249 kg		
voda	4668kg		
UKUPNO	7 969 kg	UKUPNO	7 969 kg

Na osnovu provedenih istraživanja dobijen je 56% bakaroksihlorid slijedećeg kvaliteta:

bakar.....59,1 %

Na_2SO_4.....0,2 %

NaCl.....tragovi

vlaga.....0,2 %

$CuSO_4$.....tragovi

ZAKLJUČAK

Rezultati ovih istraživanja su definisali metodu za proizvodnju 56 % bakaroksihlorida iz otpadnog metalnog bakra i dobijanja vrlo cijenjenog sredstva za zaštitu bilja. Na ovaj način recikliranjem otpadnog bakra i korištenjem istog u proizvodnji najefikasnijeg fungicidnog sredstva za zaštitu bilja osigurala bi se djelimična proizvodnja istog koji se u cjelokupnom iznosu sada uglavnom uvozi u BiH. Komparirajući ova dva postupka može se zaključiti, da je varijanta dobijanja fungicidnog sredstava bakaroksihlorida sa otpadnim bakrom i sumpornom kiselinom jednostavniji metod ali i nešto skuplji, dok postupak sa otpadnim bakrom i SO_2 gasom je nešto složeniji ali je isti napredniji sa stanovišta mogućeg korištenja otpadnih plinova koji se pojavljuje u produktima sagorijevanja što ima poseban efekat u ekološkom smislu njegovog zbrinjavanja.

LITERATURA

[1] Ulmans, Encyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 15, 1964, pp. 480-487.
[2] Ć. Jelačić, Neorganska hemija II, 1966, Sarajevo.
[3] M.B. Pozin, tehnologija mineralnih solej, Goschizdat 1961, pp.364-368.
[4] H.J. Emelëus unleme der d J.S. Anderson Ergebnisse und Probleme der modernen Anorganischen Chemie, 1998. god.
[5] Karl Heinz Buchel, Hans- Heinrich Morreto, Peter Woditsch, Industrielle Anorganische Chemie, Weinheim; New York; Chichester ; Brisbane; Sigapore; Toronto VCH, 1999.
[6] Peter Hellmold, Merseburg, Technische Anorganische Chemie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Gmbh. Leipzig, 1990.
[7] Hans-Heinz Emons, Freiberg, Technische Anorganische Chemie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1978.

DOI: 10.7251/JEPMSR1305045B

UDK: 669.3:632.952

Scientific paper

WASTE COPPER USAGE FOR PLANT FUNGICIDE PRODUCTION

Mustafa Burgić[1], Amir Fazlić[1], Mirela Burgić Salihović[2]

[1]*University of Tuzla, Faculty of Technology, 75000 Tuzla, Bosnia and Herzegovina,*
[2]*Sisecam soda, 75300 Lukavac, Bosnia and Herzegovina*

Abstract

Copper Oxyl Chloride $3Cu(OH)_2 \cdot CuCl_2$ is dual salt of copper, chlorine, oxygen and water. It is light green salt without smell. In water and organic solutions it is insoluble while it is easily solluble in acids. It is solluble in ammonia thus building complex units. It is more instable product since it is soluted after longer exposure to air and moist. Most common use is for plant protection (it can be used as dust, oil or water suspension). There are various ways and patents to produce it. These technologies are mainly similar but each manufacturer starts from different base: copper or its salts, chlorides of alkaly metals oxidating with air exposure.

Key words*:cooper oxyl chloride, salt, organic solutions, alkaly metals.*

DOI: 10.7251/JEPMSR1305055S
UDK: 669.2
Stručni rad

MODELI ZA PROCENU NASTAJANJA SEKUNDARNIH SIROVINA OBOJENIH METALA

Miroslav Sokić[1], Ilija Ilić[2], Zvonko Gulišija[1], Željko Kamberović[2],
Nada Štrbac[3], Vaso Manojlović[1]
m.sokic@itnms.ac.rs

[1]*Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, 11000 Beograd, Srbija*
[2]*Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, 11000 Beograd, Srbija*
[3]*Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet, 19210 Bor, Srbija*

Izvod

Za prognozu nastajanja procesnog i amortizacionog otpada obojenih metala mogu se koristiti model bilansiranja i model korelacione i regresione analize, dok se dinamički model može primenjivati samo za amortizacioni otpadak. Procene nastajanja pojedinih vrsta metaličnih sekundarnih sirovina modelom bilansiranja baziraju na podacima o proizvodnji i potrošnji metala i na numeričkim vrednostima koeficijenata nastanka otpadaka. Primena metode korelacione i regresione analize za procenu metaličnog otpatka bazira na iznalaženju funkcionalne zavisnosti između stvaranja metaličnog otpatka i količine metala u ulaznim sirovinama za procesni otpadak i metalnog fonda za amortizacioni otpadak. Dinamički model povezuje uticaj sadržaja materijala i dizajna gotovog proizvoda na kraju životnog ciklusa na količinu gotovog proizvoda koja se reciklira tokom vremena, uključujući različite spoljne faktore.

Ključne reči: *sekundarne sirovine obijenih metala, reciklaža, modeli za prognozu*

UVOD

Značaj korišćenja sekundarnih sirovina obojenih metala ogleda se u ekonomskim efektima kroz očuvanje primarnih resursa, povećanju proizvodnje roba proizvedenih potpuno ili pretežno učešćem sekundarnih sirovina, u povećanju uposlenosti kapaciteta koji prerađuju sekundarne sirovine, uštede u energiji i sprečavanju zagađenja životne sredine [1].

Usled dugogodišnje eksploatacije, rezerve ruda obojenih metala se smanjuju. Istovremeno, usled smanjenja sadržaja metala u njima, tehnologije dobijanja metala i koncentrata iz ruda postaju sve složenije, a troškovi veći. Intenzivan industrijski razvoj poslednjih decenija dovodi do stalnog rasta metalnog fonda što za posledicu ima konstantan rast količina nastalih sekundarnih sirovina obojenih metala. To je lako razumljivo ako imamo u vidu činjenicu da proizvodnja obojenih metala kontinuirano raste i da se u periodu 1980-2005. god. povećala 1,77 puta [2-3]. Istovremeno se razvijala i proizvodnja obojenih metala iz sekundarnih sirovina, koja je za navedeni dvadesetpetogodišnji period porasla 1,72 puta. Udeo obojenih metala proizvedenih iz sekundarnih sirovina u ukupnoj proizvodnji obojenih metala u svetu iznosi oko 20%., dok se u visoko razvijenim zemljama kreće oko 35%. U tabeli 1 prikazan je udeo obojenih metala dobijenih iz sekundarnih sirovina u ukupnoj proizvodnji obojenih metala u visoko razvijenim zemljama sveta. Kod platinskih metala stepen recikliranja iznosi čak 85%, što je i razumljivo zbog njihove visoke cene. Po proizvodnji obojenih metala iz sekundarnih sirovina vodeći položaj u svetu zauzimaju SAD, koje polovinu ukupnog proizvedenog bakra i aluminijuma dobijaju iz sekundarnih sirovina.

Tabela 1: Udeo obojenih metala dobijenih iz sekundarnih sirovina u ukupnoj proizvodnji obojenih metala u visoko razvijenim zemljama sveta (u %)

Vrsta materijala	SAD	Nemačka	Japan
Bakar i njegove legure	47,8	54,7	35,7
Olovo i njegove legure	56,8	57,9	38,2
Cink i njegove legure	37,1	30,7	9,4

Važnost korišćenja sekundarnih resursa, pored zaštite resursa i životne sredine, je u tome što su mali troškovi prerade i relativno mala investiciona ulaganja. Tako su troškovi proizvodnje pojedinih metala iz sekundarnih sirovina i do 10 puta niži od proizvodnje istih iz ruda, prvenstveno zbog manje potrošnje goriva i električne energije.

Priprema i prerada metaličnih sekundarnih sirovina su osnovne operacije koje daju pripremljen otpad za metaluršku preradu i dobijanje gotovih proizvoda. Efikasnost iskorišćenja sekundarnih sirovina zavisi, ne samo od organizacije sakupljanja po vidovima i vrstama, već i od njene pripreme i dalje metalurške prerade.

Pri preradi pravilno razvrstanih i adekvatno pripremljenih sekundarnih sirovina troši se manje energije i manji su nepovratni gubici energije. Energetsko iskorišćenje zavisi i od pravilnog izbora tipa peći za topljenje i legiranje.

Široka primena obojenih metala uslovljava generisanje sekundarnih sirovina različitog kvaliteta u svim granama privrede.

Otpadak koji nastaje u procesu proizvodnje i prerade metala ili kao škart u proizvodnji naziva se procesni otpadak [1,4]. Procesni otpadak koji nastaje u procesu priozvodnje i prerade metala naziva se recirkulacioni (vlastiti) otpadak, a otpadak koji nastaje pri obradi proizvoda naziva se otpadak pri obradi. Drugu veliku grupu otpadaka čini amortizacioni (sabirni) otpadak i nastaje izbacivanjem iz upotrebe proizvoda usled njihove fizičke istrošenosti ili tehnološke zastarelosti.

Osnovni izvori nastajanja sekundarnih sirovina obojenih metala su sledeći: u proizvodnji metala i legura - šljake, muljevi, prašine; u proizvodnji livenih proizvoda-hranitelji i ulivni sistemi; u proizvodnji valjanih proizvoda- strugotina, ogorina, opiljci; šljake; u proizvodnji kablova-odresci i dr.; u hemijskoj industriji- iskorišćeni katalizatori, muljevi i talozi; kod nanošenja prevlaka- muljevi; kod mehaničke obrade polufabrikata- odresci, strugotina, opiljci; kod izrade i remonta alata tvrdog metala- prašina i komadasti otpadak i dr.

U izvore amortizacionog otpatka ubrajaju se rashodovana osnovna sredstva u industriji, transportu, građevinarstvu, seoskim gazdinstvima; otpadak od generalnog i tekućeg remonta mašina, opreme i konstrukcija; rashodovani predmeti široke potrošnje i dr.

METALNI FOND I SREDNJE VREME POVRATKA

Pod metalnim fondom se podrazumeva ukupna količina metala sadržana u svim vidovima osnovnih i obrtnih sredstava i predmetima lične potrošnje i predstavlja sumu parcijalnih metalnih fondova železa, bakra, aluminijuma, cinka, olova i drugih obojenih, retkih i plemenitih metala. Veličina fonda obojenih metala određuje se na osnovu ukupne godišnje količine metala prerađene u proizvod [5]. Pored toga, potrebno je znati i veličinu prirasta obojenih metala u metalni fond koja se dobija iz razlike gotovih proizvoda i stvorenog otpatka ili iz potrošnje primarnog metala i gubitaka metala u procesu proizvodnje.

Tako, npr. bakarni fond neke zemlje raste sa porastom potrošnje katodnog bakra umanjene za procesne bespovratne gubitke bakra, a uvećava se ili smanjuje za bilans uvoz-izvoz gotovih proizvoda koji sadrže bakar.

1) Bakarni fond je određen jednačinom koja se može koristi i kod određivanja železnog fonda i principijelno je ista za crne i obojene metale:

$$M_{f_n} = M_{f_o} + \sum_{i=1}^{n} \Delta M_{f_i} \qquad (1)$$

gde je: M_{f_n} - veličina bakarnog fonda u n-toj godini

M_{f_o} - bakarni fond u godini od koje se računa prirast bakarnog fonda

i - broj godina za koje se računa bakarni fond, ($i=1,2,3,...n$).

Upotrebni put nekog metala počinje od momenta njegove proizvodnje. Vreme za koje se proizvedeni metal preradi u polufabrikat i ugradi u gotov proizvod; kao i vreme neophodno za transport, čuvanje, sakupljanje i metaluršku preradu otpadaka nakon amortizacije iznosi najviše godinu dana. Vek trajanja gotovog proizvoda je mnogo duži i on determiniše vreme povratka. Gotov proizvod jedne vrste može trajati različito vreme. Vreme za koje se najveći deo iste vrste proizvoda vrati kao sirovina u proizvodni ciklus naziva se srednje vreme povratka proizvoda, (V_a) [5].

Srednje vreme povratka proizvoda (aparata, mašina, uređaja, instrumenata i dr.) (V_a) razlikuje se od srednjeg vremena povratka metala koji je sadržan u aparatima, mašinama i uređajima, (V_p).

Srednje vreme povratka proizvoda (V_a) karakteriše period od početka funkcionisanja aparata, mašina i uređaja do momenta njegovog ispadanja iz eksploatacije.

Srednje vreme povratka metala (V_p) karakteriše srednje vreme ukupnog korišćenja metala sadržanog u osnovnom predmetu zaključno sa uračunatim srednjim vremenom korišćenja aparata, mašina i uređaja.

Zavisnost između srednjeg vremena povratka metala i srednjeg vremena korišćenja aparata, mašina i uređaja jednog sektora proizvodnje prikazana je sledećom jednačinom:

$$V_p = \frac{V_a}{(1 + k_s \cdot V_a)} \qquad (2)$$

Iz jednačine (2) proizilazi da je srednje vreme povratka metala (V_p) iz osnovnog fonda funkcija dva faktora: srednjeg vremena povratka opreme, mašine i uređaja (V_a) i koeficijenta prosečne godišnje količine obnovljenog metala (k_s) u njima.

MODELI ZA PROGNOZU NASTAJANJA SEKUNDARNIH SIROVINA OBOJENIH METALA

Za procenu količine nastajanja sekundarnih sirovina obojenih metala koriste se metode matematičke statistike. Nivo statističke analize u potpunosti zavisi od količine i tačnosti dostupnih informacija. Primenom metoda matematičke statistike moguće je, na osnovu statističkih podataka o količinama sekundarnih sirovina odgovarajućeg metala, njegovoj proizvodnji i potrošnji, uvozu i izvozu metala, polufabrikata i gotovih proizvoda, izvesti zaključke o kretanju količina otpadaka odabranog metala u prošlosti i prognozirati količine otpadaka u budućnosti. Za prognozu nastajanja proizvodnog i amortizacionog otpatka razvijeni su model bilansiranja, model korelacione i regresione analize i dinamički model.

Model bilansiranja

Bilansni metod procene sekundarnih sirovina obojenih metala zasnovan je na sastavljanju bilansa proizvodnje i potrošnje metala u preduzećima i predstavlja zbir parcijalnih bilansa za svaki metal. Količina metala u toku procesa proizvodnje koja je sadržana u ulaznim sirovinama, raznim materijalima i polufabrikatima, mora biti jednaka količini metala sadržanog u gotovim proizvodima, otpatku i bespovratnim gubicima [6-8]. Bilansiranje ukupno nastalog otpatka se sastoji od prostog zbira parcijalnih bilansa recirkulacionog otpatka, otpatka pri obradi i amortizacionog otpatka. Recirkulacioni otpadak nema kumulativni karakter, jer se odmah troši. Otpadak pri obradi se delimično akumulira, najviše do jedne godine, a amortizacioni otpadak je isključivo kumulativnog karaktera. Određivanje navedenih veličina je dosta složeno i zavisi od raspoloživih podataka.

Osnova za bilansiranje aktuelnih raspoloživih količina metalnih otpadaka i njihovog nastajanja u budućnosti je bilansiranje otpadaka unazad, a ima za cilj da utvrdi kretanje vrednosti koeficijenta nastajanja recirkulacionih otpadaka (K^R) i otpadaka pri obradi (K^O). Na osnovu vrednosti koeficijenata K^R i K^O, mogu se oceniti njihove raspoložive količine u datom trenutku i ekstapolacijom doći do očekivanih vrednosti u narednim godinama. Pri određivanju koeficijenata, pored ekstrapolacije, moraju se uvažavati i tendencije nastupajućih promena pri modernizaciji proizvodnje, promeni tehnologije, strukture proizvodnje i dr.

Količina amortizacionog otpatka zavisi od veka trajanja opreme, a takođe i od zamene određenih detalja i uslova koje preduzeća propisuju oko zamene i remonta opreme.

Polazne vrednosti za ukupno nastajanje amortizacionog otpatka su podaci o proizvodnji odgovarajućeg metala, koji su ujedno i najpouzdaniji, pa se preko njih određuje njegova potrošnja. Pri proceni je od velikog značaja srednje vreme povratka (V_p) i koeficijent revalorizacije (η_r) pri sakupljanju i pripremi. Amortizacioni otpadak je najsloženiji za procenu, zbog većeg broja uticajnih faktora i slabijih mogućnosti da se pouzdano odrede i testiraju srednje vreme povratka i koeficijent revalorizacije.

Procena recirkulacionog otpatka i otpatka pri obradi zavisi od pouzdanosti prognoze buduće proizvodnje i potrošnje metala. Prognoza amortizacionog otpatka zavisi od procene metalnog fonda i njegove strukture u prethodnim godinama. Na količinu amortizacionog otpatka u posmatranoj godini utiče tekuća proizvodnja gotovih proizvoda u toj godini, i to samo onim delom kod kojih je vreme povratka kraće od jedne godine.

Bilansni metod za određivanje metaličnih sekundarnih sirovina je jedan od najpouzdanijih, ali dosta težak zbog neophodnosti korišćenja velikog broja informacija koje ne mogu biti dobijene centralizovanim putem.

Ukupno nastala količina otpatka određenog metala u jednoj godini u svim mestima nastajanja jednaka je zbiru svih parcijalnih iznosa po pojedinim izvorima nastajanja:

$$O_u = \sum_{j=1}^{l} O_j \tag{3}$$

Kružni tok metala u procesu reprodukcije opisuje se sledećom jednačinom:

$$B_{u_s} = O^A + O_p^O + \sum_{i=1}^{n} g_i \tag{4}$$

gde je: B_{u_s} - kružni tok metala u procesu reprodukcije,

O^A – amortizacioni otpadak

O_p^O - recirkulacioni i otpadak pri obradi

$\sum_{i=1}^{n} g_i$ - bespovratni gubici metala.

Ukoliko bi bila dostupna detaljna statistika bilansa, jednačina (4) bi bila najpouzdanija osnova za modeliranje stvaranja metalnog otpatka. Pošto su ovakvi podaci retki, procena količine nastalog otpatka vrši se preko koeficijenata nastajanja otpatka:

$$O_p^O = P_p \cdot \frac{K_p}{100} \tag{5}$$

$$O^A = M_f \cdot \frac{K^A}{100} \tag{6}$$

Model korelacione i regresione analize

Za kvantitativnu procenu metaličnih sekundarnih sirovina može se primeniti i korelaciono-regresiona analiza. Primena metode korelacione i regresione analize za procenu otpatka odgovarajućeg metala u budućnosti bazira na iznalaženju funkcionalne zavisnosti između stvaranja otpatka (zavisno promenljiva) i količine tog metala u ulaznim sirovinama za recirkulacioni otpadak i otpadak pri obradi i njegovog metalnog fonda za amortizacioni otpadak (nezavisno promenljiva) [1].

Model korelacione i regresione analize koristi statističke podatke o količinama nastalog otpatka i količinama prerađenih sirovina po tehnološkim jedinicama (tehnološka operacija, tehnološka celina, preduzeće, sektor proizvodnje ili država) za duži vremenski period unazad. Ekstrapolacijom dobijenih funkcionalnih zavisnosti dolazimo do procene njihovog nastajanja u budućnosti i procene količine otpatka za vremenski period koji nedostaje u osnovnim podacima.

Za prognozu stvaranja recirkulacionog metaličnog otpatka i otpatka pri obradi, metodom korelacione i regresione analize, koriste se sledeće jednačine linearne regresije i regresije višeg stepena:

$$O_{p_{rl}}^O = K_{1p}^O + K_{2p}^O \cdot P_p \tag{7}$$

$$O_{p_{rk}}^O = K_{1p_k}^O + K_{2p_k}^O \cdot P_p + K_{3p_k}^O \cdot P_p^2 + \ldots + K_{np_k}^O \cdot P_p^{n-1} \tag{8}$$

Za procenu stvaranja amortizacionog otpatka koriste se sledeće jednačine:

$$O_{rl}^{A} = K_{1}^{A} + K_{2}^{A} \cdot M_{f} \quad (9)$$

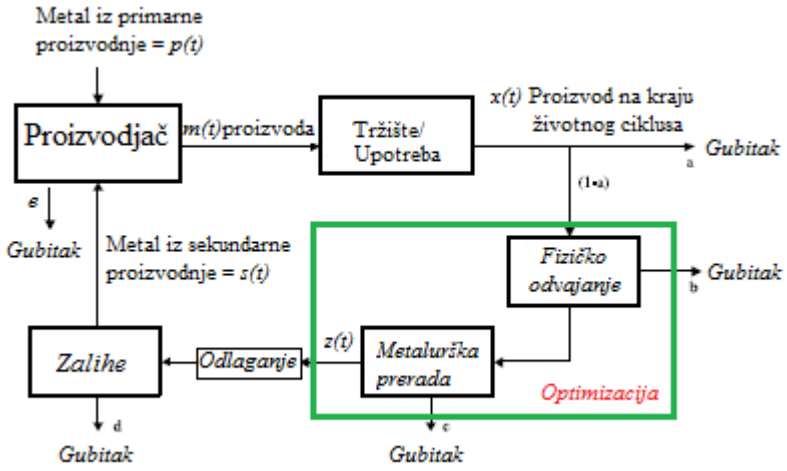
$$O_{rk}^{A} = K_{1k}^{A} + K_{2k}^{A} \cdot M_{f} + K_{3k}^{A} \cdot M_{f}^{2} + ...+ K_{nk}^{A} \cdot M_{f}^{n-1} \quad (10)$$

Tačnost prognoze stvaranja metaličnog otpatka putem korelacione i regresione analize zavisi od tačnosti prikupljenih statističkih podataka.

Dinamički model

U reciklažnoj industriji mnoge vremenski zavisne promenjive (npr. uticaj dizajna na masu i sastav proizvoda) utiču na reciklabilnost proizvoda a time i ukupnu količinu koja se reciklira u kombinaciji sa vremenom zadržavanja proizvoda u sistemu (životni ciklus proizvoda). Dinamički model povezuje uticaj sadržaja materijala i dizajna gotovog proizvoda na kraju životnog ciklusa na količinu gotovog proizvoda koja se reciklira tokom vremena, uključujući različite spoljne faktore [9-10]. Šema dinamičkog modela za definisanje količine amortizacionog otpada obojenih metala koji se reciklira u zavisnosti sa vremenom, prikazan je na slici 1. Sličan model, koji je prikazao Van Schaik, primenjen je za reciklažu automobila.

Gubici (*a, b, c, d, e)* su izraženi u jedinicama mase i imaju vrednosti od 0 – 1. Ovim modelom predvidja se uticaj promene težine, materijala i životnog ciklusa proizvoda na reciklabilnost i količinu koja se reciklira u toku sa vremenom. Gubici unutar faze reciklaže prikazane na slici 1 (*b, c*) uzrokovane su porastom kompleksnosti proizvoda kao i promenom sastava materijala u proizvodu. Male promene u dizajnu proizvoda utiču na promene u materijalima proizvoda a time vrše i veliki uticaj na reciklabilnost i količinu koja će se reciklirati na kraju životnog ciklusa. Napredak tehnologije i zahtev potrošača utiče na kompleksnost proizvoda i sastava u materijalu čime se znatno otežava proces reciklaže i smanjuje reciklabilnost amortizacionog otpada, a pored toga i znatno smanjuje životni ciklus proizvoda.



Slika 1. Šema dinamičkog modela koja definiše srednje vreme povratka obojenih metala [10]

Reciklabilnost metala direktno zavisi od termodinamičkih i kinetičkih ograničenja metalurških procesa, tako da se mora kontrolisati sadržaj odredjenih elemenata u izlaznim tokovima metala kako bi se zadovoljili odgovarajući standardi i smanjili degradacioni uticaji ovih elemenata na konačna svojstva metala (npr. gornja granica Cu u legurama Fe je 0,25%, u legurama Mg je 0,03%) [11]. Kompleksnost sastava proizvoda usložnjava proces reciklaže i otežava procese prerade sekundarnih sirovina i povećava troškove procesa, što će uticati na ukupnu količinu prerađenog otpada.

Funkcija raspodele životnog ciklusa amortizacionog otpada obojenih metala može se predstaviti Weibull-ovom funkcijom raspodele verovatnoća, definisanom vremenski promenjivim parametrima (α) i (β) pri čemu su α, β > 0, što je prikazano jednačinom (11). Ova funkcija raspodele definiše matematičku vezu izmedju godine proizvodnje proizvoda sa brojem proizvoda (ili sa masom obojenih metala, materijalnim sastavom proizvoda itd.) koji su reciklirani u datoj godini *t* [10].

$$f(t,\alpha,\beta) = \frac{\alpha}{\beta^{\alpha}} t^{\alpha-1} e^{-(\frac{t}{\beta})\alpha} \qquad (11)$$

Primenom jednačine (11) mogu se konstruisati trodimenzionalni grafici koji pokazuju navedene vremenske zavisnosti izmedju pojedinih promenjivih vrednosti. Jasno je da će funkcija raspodele za različite vrste proizvoda biti različite usled razlike u životnom veku proizvoda. Kumulativna funkcija raspodele za odredjeni metal može se odrediti sabiranjem pojedinačnih raspodela različitih vrsta proizvoda u godini u kojoj se oni recikliraju. Na ovu, kumulativnu funkciju raspodele najviše uticaja će imati funkcije raspodela proizvoda sa kratkim životnim vekom.

ZAKLJUČAK

Važnost korišćenja sekundarnih sirovina bakra značajna je prvenstveno zbog zaštite primarnih resursa, zaštite životne sredine i ušteda u energiji.

Za prognozu nastajanja proizvodnog i amortizacionog otpada obojenih metala mogu se koristiti model bilansiranja i model korelacione i regresione analize, dok se dinamički model može primenjivati samo za amortizacioni otpadak.

Bilansiranje ukupno nastalog bakarnog otpatka se sastoji od prostog zbira parcijalnih bilansa vlastitog otpatka, otpatka pri obradi i amortizacionog otpatka. Procene nastajanja pojedinih vrsta otpadaka baziraju na podacima o proizvodnji i potrošnji bakra i na numeričkim vrednostima koeficijenata koji se tiču nastanka otpadaka.

Primena metode korelacione i regresione analize za procenu bakarnog otpatka bazira na iznalaženju funkcionalne zavisnosti između stvaranja bakarnog otpatka (zavisno promenljiva) i količine bakra u ulaznim sirovinama za recirkulacioni otpadak i otpadak pri obradi i bakarnog fonda za amortizacioni otpadak (nezavisno promenljiva).

Dinamički model povezuje uticaj sadržaja materijala i dizajna gotovog proizvoda na kraju životnog ciklusa na količinu gotovog proizvoda koja se reciklira tokom vremena, uključujući različite spoljne faktore.

Zahvalnica: Prikazani rezultati predstavljaju deo istraživanja u okviru projekata TR34023 i TR34002 čiju realizaciju finansira Ministarstvo za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

LITERATURA

[1] I.Ilić**,** Z.Gulišija, M.Sokić, Reciklaža metaličnih sekundarnih sirovina, ITNMS, Beograd, 2010, pp.260. (*in Serbian)*

[2] Copper statistics, 1900-2009, http://minerals.usgs.gov/ds/2005/140/copper.pdf

[3] Metals statistics, www.ita.doc.gov/td/metals/statindx.html

[4] R. S. Kaplan, H. Ness, Recycling of metals, Conservation & Recycling, 10, 1 (1987) pp.1-13.

[5] J. Kuprjakov, V.A.Radzihovski, Sbor i zagotovka loma i othodov cvetnih mketallov, Metallurgija, Moskva, 1988.

[6] I. Ilić, N. Radovanović, S. Stopić, Recovery of Metals from Amortized and Metal Waste Obtained in Production, Wastes from and for the Metallurgy, Reports, Varna, 2001, pp.46-53.

[7] N. Radovanović, I. Ilić, A. Čavić, Balancing Model for Estimation of Recirculation Scrap Occured in Production of Cathode Copper, Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia, 19, 2 (2000) pp.183-189.

[8] M. Sokić, Z. Gulišija, I. Ilić, Izvori i prognoza nastajanja otpadaka gvožđa i čelika, Reciklaža i održivi razvoj, 3, 1 (2010) pp.35-46. (*in Serbian)*

[9] A. Van Schaik, M.A. Reuter, The time-varying factors influencing the recycling rate of products, Resources, Conservation and Recycling, 40 (2004) pp.301-328.

[10] A. Van Schaik, M.A. Reuter, U.M.J. Boin, W.L. Dalmijn, Dynamic modelling and optimisation of the resource cycle of passenger vehicles, Minerals Engineering, 15, 10 (2002) pp.1001-1016.

[11] M. Sokić, Z. Gulišija, I. Ilić, N.Štrbac, A thermodynamic aspects of metallic secondary raw materials recycling possibility, Journal of Engineering & Processing Management, 4, 1 (2012) pp.73-83.

DOI: 10.7251/JEPMSR1305055S
UDK: 669.2
Professional paper

PREDICTION MODELS OF NON-FERROUS SECONDARY RAW MATERIALS FORMATION

Miroslav Sokić[1], Ilija Ilić[2], Zvonko Gulišija[1],
Željko Kamberović[2], Nada Štrbac[3], Vaso Manojlović[1]
m.sokic@itnms.ac.rs

[1]*Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, 11000 Belgrade, Serbia*
[2]*University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, 11000 Belgrade, Serbia*
[3]*University of Belgrade, Technical Faculty, 19210 Bor, Serbia*

Abstract

For the prediction of formation of non-ferrous processing and accumulating waste both model of balancing and model of correlation and regression analysis can be employed, while the dynamic model can be applied only for the accumulating waste. Estimates of the formation of certain type of metallic secondary raw materials in model of balancing are based on data of production and consumption of metals and on the numerical values of the waste formation coefficients. Applying of correlation and regression analysis method on the assessment of metallic waste formation is based on finding the functional dependence between the creation of metallic waste and quantity of waste on the input stream of processing as well as correlation with metal fund for accumulation waste. The dynamic model are linking the effect of the products materials content and design on the amount of the quantity of the used products which are recycled over time, including various external influential factors.

Key words: *non-ferrous raw materials, recycling, prediction models*

DOI: 10.7251/JEPMSR1305067P
UDK: 669. 215
Naučni rad

MEHANIZAM OTVRDNJAVANJA STARENJEM LEGURA ZLATA Au585Ag90Cu264Zn61 ZA PROIZVODNJU NAKITA

Radiša Perić[1], Zoran Karastojković[2], Zorica Kovačević[3], Dragoslav Gusković[4]
pericradisa@gmail.com

[1]*PERIĆ&PERIĆ Co. d.o.o., 12000 Požarevac, Srbija*
[2]*Visoka tehnička škola strukovnih studija, 11070 Beograd, Srbija*
[3]*Institut za ispitivanje materijala, 11000 Beograd, Srbija*
[4]*Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet, 19210 Bor, Srbija*

Izvod

Istraživanje u ovom radu izvedeno je na leguri zlata za proizvodnju plastičnom preredom Au585Ag90Cu264Zn61. Izrada nakita u savremenoj juvelirskoj industriji, zahteva, pored savremenog dizajna i odličnog izgleda, i odlične mehaničke i tehničko-tehnološke karakteristike. U trojnim legurama Au-Ag-Cu sistema, dešavaju se strukturne promene, koje još uvek nisu dovoljno istražene, kako kao legure tako i u različitim stadijumima prerade. U radu su, pored teoretskog objašnjenja mehanizma otvrdnjavanja žarenjem na temperaturama nižim od temperature rekristalizacije tj.starenjem, prikazani i rezultati dobijeni žarenjem.

Ključne reči: *legura zlata 585/1000, otvrdnjavanje starenjem, kristalna struktura, mikrostruktura;*

UVOD

Potreba za rešavanjem problema, proizvodnje tvrdih legura za proizvodnju nakita, ili odgovarajućom termičkom obradom, dovesti proizvod u stanje povišene tvrdoće i čvrstoće, pojavila se poslednjih nekoliko godina. Razlozi koji su najviše doveli do potrebe rešavanja ovog problema, su najpre ekonomske prirode. Vrednost zlata na tržištu, trenutno je najveća u novijoj istoriji [1], i samim time dolazi do potrebe proizvodnje nakita, sa korišćenjem što manje količine zlata u gotovim proizvodima.

Obzirom da je količina zlata, tzv. "finoća zlata", u leguri, propisana zakonom [2], 58,5 tež.%Au, za zlato finoće 585/1000, neophodno je orijentisati proizvodnju u pravcu proizvodnje šupljeg nakita, ili nakita od lima i žice, što manjih dimenzija.

Proučavanje mehanizma otvrdnjavanja legure zlata starenjem, istražuje se u prošlom veku, kao i početkom ovog veka, najviše na zubnim legurama [3].Legure zlata u dentalnoj industriji su sa oko 80,00 tež.%Au, i to je reglisano potrebama organizma u primeni samih legura [4,5]. Međutim, ovi radovi su dali pravac kojim će ići istraživači prilikom proučavanja savremenih legura za proizvodnju nakita. Posebno je malo proučavano kod legura za proizvodnju nakita, obzirom da se znanje prenosilo po sistemu ,,black books", a i same cene materijala nisu dozvoljavale velike aktivnosti u tom pravcu. Metode, koje se primenjuju, pri ovim istraživanjima su metode proučavanja mikrostrukture materijala, u pojedinim fazama prerade, kao i pojedinim fazama termičke obrade. Takođe se proučava i uticaj pojedinih legiranjućih elemenata na ponašanje legura zlata, kako pri preradi, tako i pri raznim oblicima termičke obrade [6].

Prilikom istraživanja legura zlata za nakit, predpostavka je, da se legiranje izvodi iz raznih potreba: boja zlata, čvrstoća zlata, obradljivost, sposobnost legure za razne oblike plastične prerade, sposobnost za lemljenje i zavarivanje, i td. i pri tome stalno imati u vidu da je to ustvari legura sa ,,zlatnom matricom", sa yadatom količinom zlata od 58,5 tež.%,[7].

Cij ovog rada je da prikaže neke osnovne principe pri istraživanju legura zlata za proizvodnju nakita, i na šta treba obratiti pažnju prilikom samog rada, kao i uticaj različitih temperatura žarenja na kvalitet završnog proizvoda. Poznato je, da pri hladnoj deformaciji dolazi do ojačanja materijala, usled toga što je deo mehaničke energije akumuliran u metalu kao energija raznih grešaka u rešetki koje nastaju u procesu same deformacije. Samim time materijal postaje termodinamički nestabilan, sa stalnom težnjom da se vrati u nedeformisano stanje, koje je bliže ravnotežnom stanju. Međutim, za prelaz u stanje sa nižom slobodnom energijom, potrebno je dovesti aktivacionju energiju za odigravanje različitih procesa, kao što su difuzija, poprečno klizanje, puzanje dislokacija i slično [8].

LEGURE ZA PROIZVODNJU NAKITA

Za proizvodnju nakita potrebne su legure zlata sa zakonom definisanom količinom zlata [2], što iznosi 58,5 tež%Au, dok je za ostale karakteristike legure potrebno poznavanje uticaja drugih legirajućih elemenata radi postizanja zahtevanih osobina legure.

Za polazni kvalitet, veoma je važna boja nakita, odnosno boja legure, i koja važi i opšteprihvaćena je u jednoj posmatranoj sredini (etnička grupa, nacija, deo zemlje, itd.).

Slika 1, prikazuje trojni dijagram stanja Au-Ag-Cu (a), sa kvazi binarnim dijagramom stanja sa „matricom“ od 58,5 tež.%Au, a sa mogućnosšću promene Ag i Cu, kao i zamene istih sa drugim elementima. Danas se najviše koriste legure Au-Ag-Cu, sa dodatkom drugih, kako plemenitih, tako i neplemenitih metala. Najčešće se pri legiranju, pored Ag i Cu, koriste sledeći elementi:

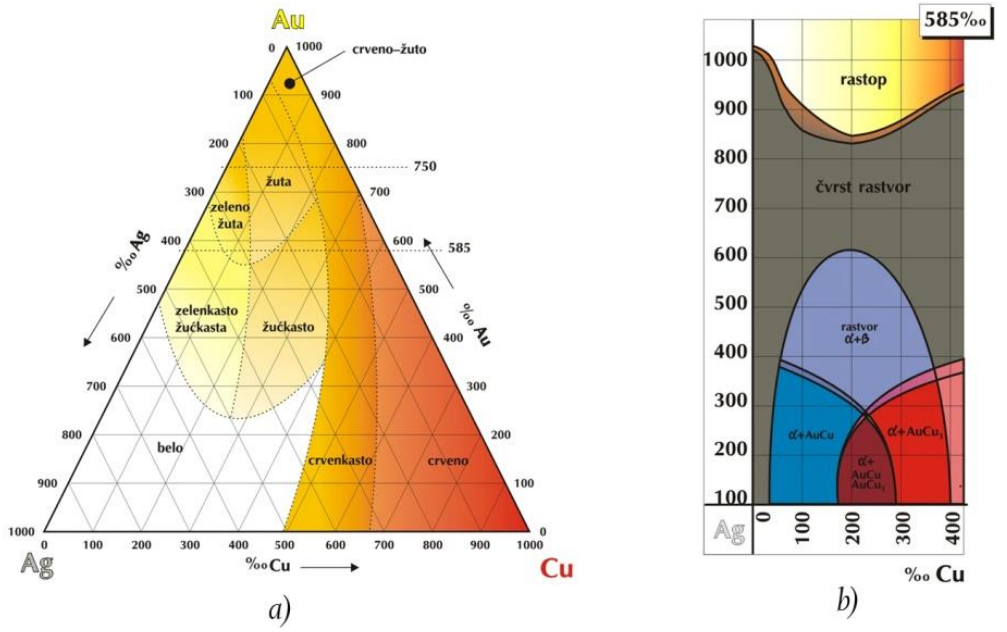
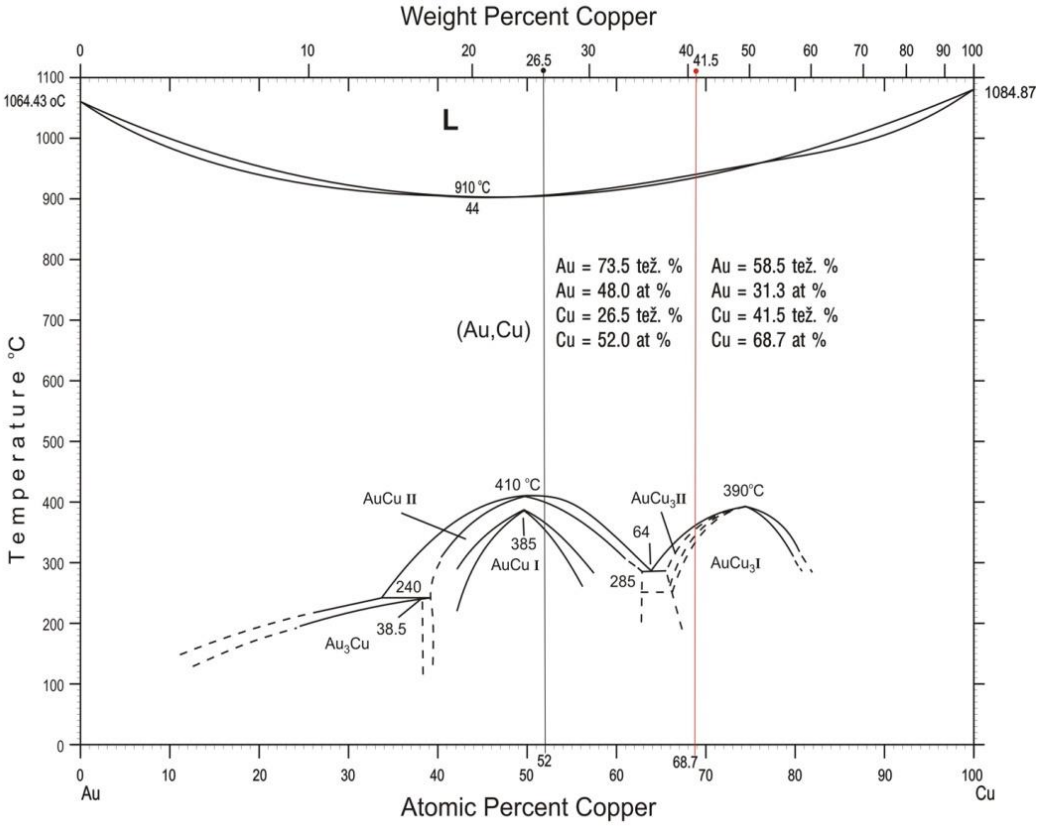


Fig.1. Ternary diagram Au-Ag-Cu, a) and quasi-binary diagram at 58,5wt%Au,b).

Slika 1. Trojni dijagram stanja Au-Ag-Cu, a) i kvazi binarni dijagram sa 58,5 tž.%Au. b)[9];



Slika 2. Dijagram stanja Au-Cu [10];

Zn, Pd, In, Pt i Rh. Pored ovih koriste se još i mikrolegirajući elementi kao: B, Ti, ZR, Fe, i dr.

Na Sl. 2, prikazan je dijagram stanja Au-Cu, čija je karakterna osobina, uključujući i leguru sa ,,matricom“ od 58,5 tež.%Au, formiranje sređenih čvrstih rastvora, AuCu, Au_3Cu, kao i $AuCu_3$.

Ovi dijagrami su veoma važni za proučavanje legura sa ,,matricom“ od 58,5 tež.%Au, ali kompletno tumačenje ovih dijagrama bi oduzelo dosta vremena i prostora u ovom radu.

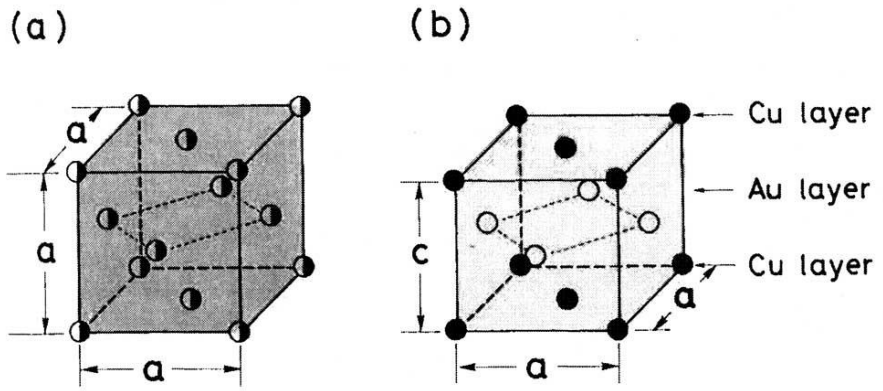
MEHANIZAM OTVRDNJAVANJA

Ojačavanje i otvrdnjavanje, kao što je već i rečeno, nastaju uvek prilikom hladne deformacije, zbog poznatih efekata. Međutim, kod legura, gde kod pojedinih legirnih elemenata, preovlađuje kristalna struktura sa f.c.c. (**f**ace **c**entered **c**ubic)- površinski centriranom kubnom rešetkom, a što je slučaj kod legura za proizvodnju nakita, dolazi do efekta otvrdnjavanja legure, kako nakon hladne deformacije, tako i žarenjem na temperaturama koje su ispod temperature rekristalizacije pojedinih legura. Ovo se u metalurgiji naziva *otvrdnjavanje starenjem*,[3,8].

Ovaj efekat sve više nalazi primenu pri proizvodnji nakita, naročito, pri izradi tehnički odgovornih delova (zatvarači, razne alkice, prilikom izrade lanaca, završno žarenje šupljeg nakita, naušnice, i sl.).

3.1. Stvaranje superstrukture u Au-Cu legurama (AuCuI i AuCuII)

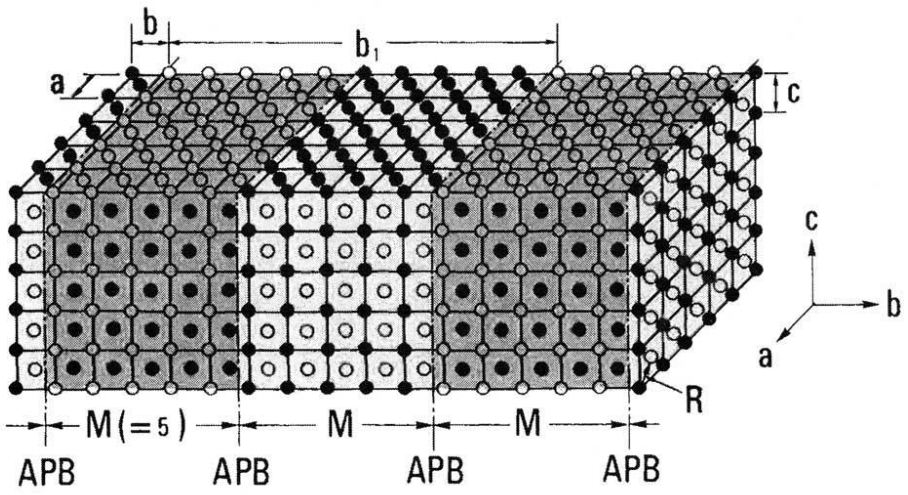
U legurama Au-Cu, kao što se može videti sa *Slike 2.*,postoji potpuna rastvorljivost u čvrstom stanju, i poseduje f.c.c. rešetku, i rastvor je stabilan do 683K(410^0C), *Slika 3a).*



Slika 3. Šematski prikaz AuCuI super rešetke;
a) nesređeno stanje sa f.c.c. rešetkom;
b) jedinična ćelije sređene structure f.c.t.;[3].

Na nižim temperaturama pojavljuju se dve komplikovane kristalografske structure (AuCuI i AuCuII) [3]. Ispod 658K (385^0C), stabilna je sređena faza po površinski centriranoj tetragonalnoj , f.c.t. (**f**ace **c**entered **t**etragonal) rešetki AuCuI, pri čemu su naizmenično po (002) ravni zauzete bilo zlatnim, bilo bakarnim atomima, kao štoje i prikazano na *Slici 3b.* Usled razlike u atomskim prečnicima ova dva mikrokonstituenta, dolazi do iskrivljenja kristalne rešetke iz f.c.c. u f.c.t., i samim time do veće napregnutosti u materijalu a time i do povećanja tvrdoće.

Na slici 4, prikazana je super rešetka, koja nastaje između temperatura 658K (385^0C) i 683K (410^0C) – AuCuII [3,6], i koja je ortorombične strukture.

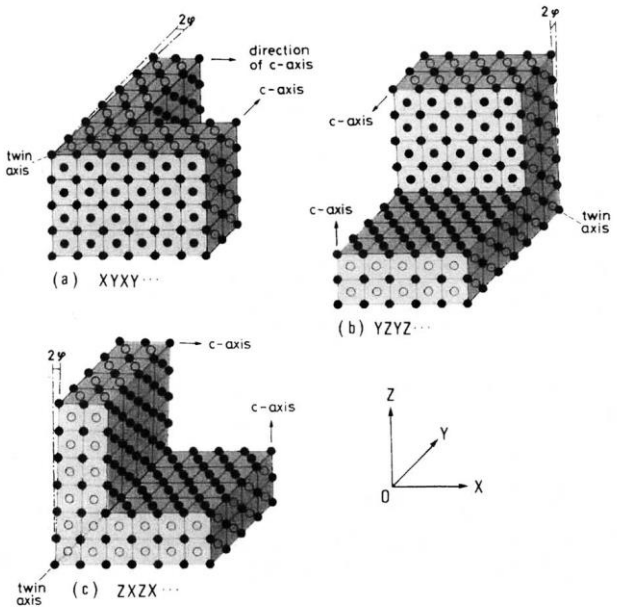


Slika 4. Uređenje granice antifaznog polja u dugom periodu stvaranja super rešetke – AuCuII. Prazni i puni krugovi predstavljaju atome Au i Ag – pojedinačno;[3].

Kristalografska jedinična ćelija AuCuII, prikazana na *Slici 4*, može se posmatrati da se sastoji od 10 AuCuI tetragonalnih jediničnih ćelija koje stoje jedna uz drugu u pravcu **b** – ose, te ovde u jednom trnutku dolazi do zamene atoma Au sa atomima Cu, u polovini nove druge ćelije. Dakle, struktura je sub-podeljena na polja sa susednim antifaznim oblastima. Granica polja/domena antifaze paralelna je sa [100] pravcem, i ima periodičnost na 5 jediničnih ćelija u pravcu **b** – ose.

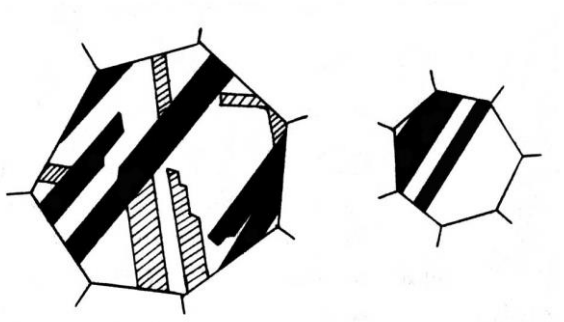
3.2. Obrazovanje dvojnika žerenja

Obzirom da sređivanje granice polja/domena AuCuI raste i prelazi u AuCuII, i da daljim rastom u širinu i dužinu, oblast naprezanja u „matrici“ postaje velika, tako da prilagođavanje prelazi u zakrivljenost rešetke [3,8]. Kada se to desi, polje naprezanja prelazi u dvojnika, tj. događa se dvojnikovanje pri žarenju, kao što je to prikazano na *Slici 5*. Ne ulazeći u dublju analizu dvojnika, već se može reću da su ovo tri moguće varijante stvaranja dvojnika žarenja.



Slika 5. Tri tipa dvojnika srodnih kristalnih superstruktura AuCuI, [3].

Ova pojava se u mikrostrukturi često zapaža u obliku mnogobrojnih traka, koje prolaze od jednog do drugog kraja zrna, a čije su granice prave i međusobno paralelne, [8]. Ova se pojava zapaža kod većine metala koji se odlikuju sa **f.c.c.** rešetkom, a što je i prikazano šematski na *Slici 6.*



*Slika 6. Trake dvojnika žarenja u zrnu **f.c.c.** metala nakon žarenja,[8];*

Uticaj efekta legiranja pojedinim elementima, u ovom slučaju Zn-a, na stvaranje super strukture, kao i antifaznog domena na veličinu samog domena a samim time i na dvojnikovanje, može se reći da nema prevelikog uticaja jer Zn kristališe po **g.p.h** (usto pakovana heksagonalna) rešetki, i on se pakuje zajedno sa atomima Au i Cu, po (002) ravni, [11]. Takođe, pomaže usitnjavanju zrna pri livenju i naknadnoj termičkoj obradi, a smanjuje veličinu polja/domena sa ~2,0 nm na ~0,8 nm, [3].

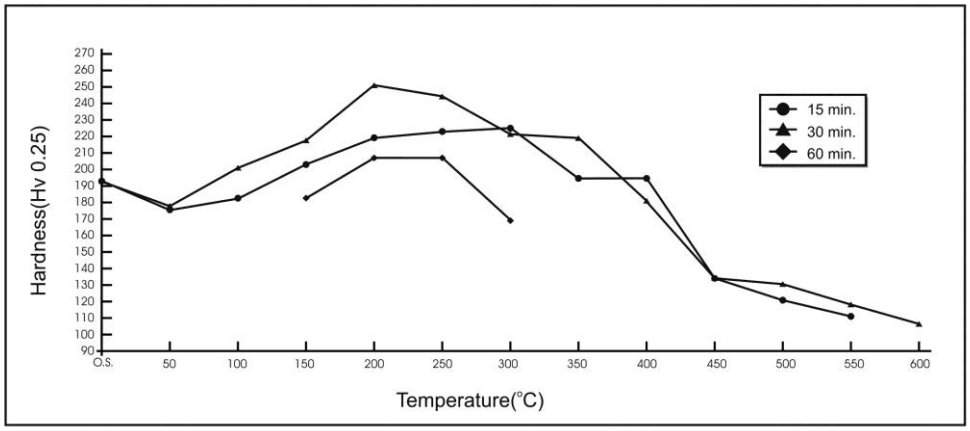
REZULTATI ISPITIVANJA I DISKUSIJA REZULTATA

U radu će biti prikazan deo istraživanja na četvorokomponentnoj leguri Au585Ag90Cu264Zn61, koja se koristi u proizvodnji nakita. Legura je livena u ingotu, a potom hladno valjana sa stepenom hladne deformacije ε = 66,66 %, na konačnu debljinu od d = 0,5 mm. Za ispitivanje urađeni su uzorci dimenzija ≠0,5 x 9,0 x 45,0 mm. Na uzorcima su rađena sledeća merenja i ispitivanja:

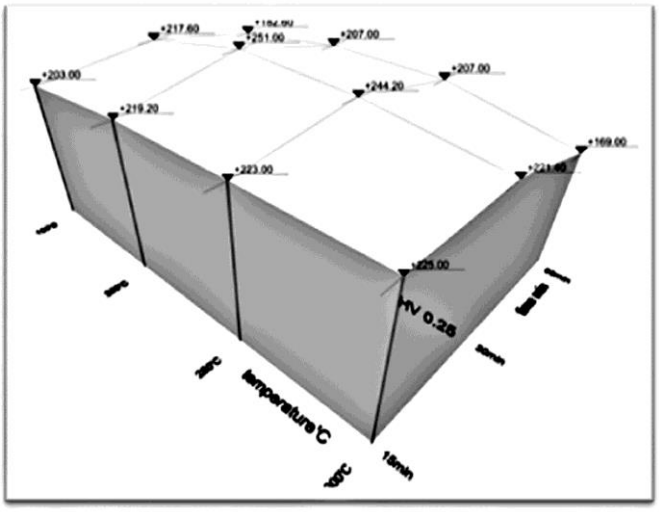
a).- Merenje tvrdoće HV0.25, odmah nakon valjanja, a pre žarenja;
b).- Žarenje na temperaturama ot 50°C do 600°C, sa Δt = 50°C; Vreme žerenja od 15, 30 i 60 min; Hlađenje na vazduhu;
c).- Merenje tvrdoće svakog uzorka nakon žarenja na HV0.25;
d).- Metalografsko ispitivanje optičkom mikroskopijom;
e).- Izrada odgovarajućih dijagrama.

Nakon izvedenog žarenja, i izmerene tvrdoće, pre i nakon žarenja, prikazani su rezultati na dijagramu *„temperatura-tvrdoća HV0.25“*, na *Slici 7*. Na dijagramu su prikazani rezultati merenja tvrdoće nakon žarenja, na temperaturama starenja, tj. na temperaturama ispod temperture rekristalizacije, koja je za ovu leguru oko 680°C, [9].

Kao što se sa *Slike 7* može videti, tvrdoća legure, posle izvedene hladne deformacije valjanjem, sa stepenom deformacije ε = 66,66 %, iznosi,srednja vrednost 193,00HV0.25, [12]. Nakon toga urađeno je žarenje na različitim temperaturama, počev od 50°C pa do 600°C, sa Δt = 50°C, između dva žarenja. Primenjeno vreme je 15 min, 30 min i 60 min. Najveća tvrdoća koja je postignuta pri ovom ispitivanju je 251,00HV0.25, sa parametrima t = 200°C i τ = 30 min, hlađenje na vazduhu. Daljim žarenjem na većoj temperaturi, došlo je do smanjenja tvrdoće na oko HV0.25 = 106,00 do 110,00, pri t = 550°C, a što je jednako tvrdoći rekristalizovane legure.



Slika 7. Promena tvrdoće (HV 0.25) u zavisnosti od temperature starenja



Slika 8. Promena tvrdoće u zavisnosti od temperature i vremena žarenja

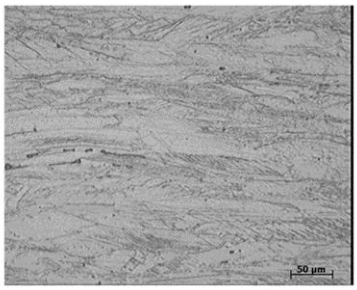
Da bi rezultati koji su dobijeni ovim istraživanjem, mogli odmah da se koriste u proizvodnji, izrađen je „3D“ dijagram, prikazan na *Slici 8,* za deo temperature žarenja od 150°C do 300°C.

Postignuto povećanje tvrdoće, žarenjem na temperaturama nižim od temperature rekristalizacije, dobijena je maksimalna tvrdoća od 251,00HV0.25. Koko se sa dijagrama vidi da je polazna tvrdoća 193,00HV0.25, dolazimo do zaključka da je ostvareno povećanje tvrdoće za 23,1%.

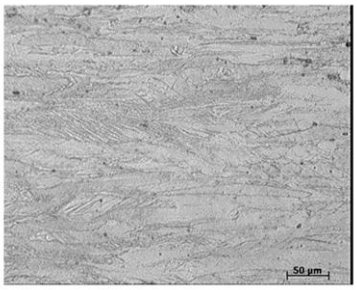
Metalografsko ispitivanje optičkom mikroskopijom, urađeno je na početnom stanju, maksimalnoj tvrdoći i rekristalisanom uzorku. Rezultati su prikazani na *Slikama 9, 10 i 11*.

Na *Slici 9*, prikazano je početno stanje, sa ε = 66,66% hladne deformacije valjanjem, i tvrdoćom HV0.25 = 193,00. Vidljiva su izdužena zrna u pravcu valjanja. Ovo je jedna prepoznatljiva metalografska struktura za hladno valjani lim.

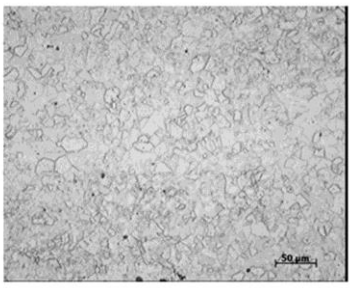
Slika 9.
Početno hladno valjano stanje sa ostvarenom deformacijom 66.66%; 193.00 HV 0.25; X200; Karakteristična metalografska fotografija za hladno valjani lim, sa izraženom teksturom valjanja.



Slika 10.
Temperatura žarenja 200 ^{0}C; Vreme žarenja 30 min.; Hlađenje na vazduhu; Ostvarena tvrdoća 251,00 HV 0.25; X200; Maksimum postignute tvrdoće; U strukturi vidljiva zrna od valjanja kao i veliki broj dvojnika žarenja.



Slika 11.
Temperatura žarenja 550 ^{0}C; Vreme žarenja 30 min. ; Hlađenje na vazduhu; Ostvarena tvrdoća 118,20 HV 0.25; X 200 ; Završena rekristalizacija i vidljiva sitnozrna struktura, pogodna za naredni proces hladne deformacije.



Slika 10, sa ostvarenom tvrdoćom od 251.00HV0.25, pri temperaturi žarenja od t = 200°C i vremena žarenja τ = 30 min, prikazuje nam veliku količinu dvojnika žarenja, koji imaju presudan uticaj na povećanje tvrdoće za 23,1% od početnog hladno valjanog stanja [8]. Pojava dvojnika i dvojnikovanje, pri žarenju na temperturama nižim od temperature rekristalizacije, nastaje kod metala koji kristališu sa **f.c.c.** rešetkom. Obzirom da su Au, Ag i Cu, metali sa **f.c.c.** rešetkom, a da Zn kristališe sa **g.p.h.** rešetkom, i da poseduje atome čiji je prečnik jednak prečniku atoma Cu, sređuje se u ravni (002) **f.c.c.** rešetke, realno je kod ove legure očekivati pojavu dvojnika žarenja.

Dodavanjem Zn-a sistemima AuCu, iniciralo bi se uređivanje AuCu, te bi se stabilizovao AuCu tip strukture, što bi omogućilo da legura AuCu-Zn, ima izvanrednu sposobnost otvrdnjavanja starenjem [4]. Struktura je i dalje sitnozrna i usmerena u pravcu valjanja, obzirom da još nije otpočela rekristalizacija.

Na kraju, *Slika 11*, prikazuje strukturu dobijenu pri žarenju na t = 550°C, vremenu žarenja τ = 30 min, i ostvarenom tvrdoćom od 118,20HV0.25. Pri ovoj temperaturi izvršena je potpuna primarna rekristalizacija, i legura sa ovakvom strukturom pogodna je za dalju preradu plastičnom deformacijom. Pored toga ovakva struktura legure pogodna je za završnu obradu poliranjem [8].

ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja, kao i diskusije dobijenih rezultata, mogu da se izvedu sledeći zaključci:

- Žarenjem na temperaturi ispod temperature rekristalizacije, temperatura starenja, kod legura koje se sastoje od legirnih elemenata koji kristališu po f.c.c. rešetki, postoji mogućnost postizanja povećane tvrdoće.
- Žarenjem na temperaturama ispod temperature rekristalizacije, tj. ispod 600°C, legure Au585Ag90Cu264Zn61, došlo je do povećanja tvrdoće, u odnosu na tvrdoću dobijenu hladnim valjanjem lima.
- Tvrdoća raste od početnog stanja do temperature od 200°C, a nakon toga opada do tvrdoće rekristalisanelegure.
- Povećanje tvrdoće izazvano je pojavom dvojnika žarenja, što je i prikazano metalografskom analizom;
- Na ispitivanoj leguri, primarna rekristalizacija je u potpunosti izvršena, pri temperaturi od 550°C i vremenu žarenja od 30 min.

LITERATURA

[1] www.kitco.com

[2] R.Srbija, Zakon o kontroli predmeta od dragocenih metala, Sl.Glasnik R.S, br.36/2011.

[3] Yasuda K., Age-hardening and Related Phase Transformations in Dental Gold Alloys, Gold Bull., 1987, 20(4), p.p. 90 – 103.

[4] Lee S.H., Lin I.S., Cho M.H., Pyo A.R., Kwon Y.H., Seol H.J., Kim H.I., Age-hardening and Overaging Mechanisms Related to the Metastable Phase Formation by the Decomposition of Ag and Cu in Dental Au-Ag-Cu-Pd-Zn Alloy, Springer&Gold.Bull, (2011).

[5] Jeon G.H., Kwon Y.H., Seol H.J., Kim H.I., Hardening and Overaging Mechanisms in an Au-Ag-Cu-Pd Alloy with In Aditions, Gold Bull., (2008), 41/3, p.p. 257 – 263.

[6] Süss R., E.v.d.Lingen and L.Glaner, 18 Carat Yellow Gold Alloys with Increased Hardness, Gold Bull., (2004), 37/3-4, p.p. 196 – 207.

[7] Perić R., Karastojković Z., Kovačević Z., Gusković D., Starenje legura zlata za proizvodnju nakita, Zbornik radova, D-HTM – Požarevac, (2012), p.p. 86 – 94.

[8] Perović B., Fizička metalurgija, NIO „Univerzitetska riječ", Univerzitet „Veljko Vlahović" u Titogradu, Podgorica„ (1984), p.p. 396 – 417.

[9] Perić R., Uticaj režima prerade legura zlata na kvalitet šupljeg nakita, Magistarski rad, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor, (2010).

[10] Okamoto H., Chacrabarti D.J., Janghlin D.E&Massalski T.B., The Au-Cu (Gold –Cooper) System, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, vol.8, No.5, (1987), p.p. 454 – 473.

[11] Mališev V.M., Rumjancev D.V., Zoloto, Moskva, Metalurgija, (1979), p.p. 65 – 205.

[12] Perić R., Karastojković Z., Kovačević Z., Gusković D., Age-hardening Effect of Au585Ag90Cu264Zn61 and Application in the Manufacture of Jewelry, Metalurgia International, (2013), (Article in press).

DOI: 10.7251/JEPMSR1305067P
UDK: 669. 215
Scientific paper

THE AGE-HARDENING MECHANISM OF Au585Ag90Cu264Zn61 GOLD ALLOY FOR JEWELRY PRODUCTION

Radiša Perić[1], Zoran Karastojković[2], Zorica Kovačević[3], Dragoslav Gusković[4]
pericradisa@gmail.com

[1]*PERIĆ&PERIĆ Co. d.o.o. 12000 Požarevac, Serbia*
[2]*Technical College, 11070 Belgrade, Serbia*
[3]*Institute for Testing Materials, 11000 Beograd, Serbia*
[4] *University of Belgrade, Technical Faculty, 19210 Bor, Serbia*

Abstract

The researches in this paper are conducted on Au585Ag90Cu264Zn61 gold alloy for jewelry production by plasic processing. Jewelry manufacturing, in contemporary goldsmith industry, beside modern design and great appearance, also demands great mechanical and technical and technological properties. In ternary alloys of Au-Ag-Cu system, structural changes happens, but not yet inestigated enough, both in alloys and in different stages of processing.

In this paper, beside theoretical explanation of hardening mechanism by annealing on temperatures below the recrystallization temperatre that is by aging, the results obtained by annealing are also presented.

***Key words**: Gold alloy 585/1000, Age-Hardening, Crystal structure, Microstructure;*

DOI: 10.7251/JEPMSR1305081J
UDK: 664. 151.2
Naučni rad

MINERALNE MATERIJE U MELASI ŠEĆERNE REPE

Rada Jevtić Mučibabić[1], Jasna Grbić[1], Bojana Filipčev[1], Olivera Šimurina[1], Tatjana Kuljanin[2]
rada.jevtic@fins.uns.ac.rs

[1]*Univerzitet u Novom Sadu, Institut za prehrambene tehnologije, 21000 Novi Sad, Srbija*
[2]*Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, 21000 Novi Sad, Srbija*

Izvod

Melasa, nusproizvod industrije šećera, predstavlja polikomponentni sistem, složenog hemijskog sastava i veoma pogodnu sirovinu za čitav niz prehrambenih tehnologija. Sastav melase uslovljen je kvalitetom šećerne repe, primenjenom tehnologijom prerade repe kao i upotrebljenim pomoćnim sredstvima. Glavni sastavni deo melase čine ugljeni hidrati, i to prvenstveno saharoza, ali su u znatnom procentu prisutni i nešećeri čiji je kvalitativni i kvantitativni sastav od osnovne važnosti za ocenu pogodnosti melase kao sirovine u prerađivačkim i fermentativnim industrijama. Nešećerne materije melase podeljene su na neoganske (mineralne), organske sa azotom i organske bez azota.

U radu je ispitan sadržaj mineralnih materija u melasi proizvedenoj preradom šećerne repe u srbijanskim fabrikama šećera. Analizom je obuhvaćen uticaj uslova proizvodnje na sadržaj neorganskih materija u melasi.

***Ključne riječi**: melasa, kvalitet, mineralne materije*

UVOD

Krajnji sirup, nusproizvod proizvodnje šećera (iz šećerne repe ili iz šećerne trske) iz kojeg se samo tehnikom kristalizacije više ne može dobiti šećer, a da ta proizvodnja ima ekonomsku opravdanost, naziva se melasa.

Melasa je osnovna sirovina za mnoge biofermentativne i prehrambene tehnologije. Razlog za to leži, prvenstveno, u izuzetno povoljnom sastavu melase. Drugi, ali ne manje važan, razlog je vrlo konkurentna cena melase u odnosu na druge sirovine pogodne za navedene industrije [1].

Proizvodnja šećera, a tim i melase u našoj zemlji se zasniva isključivo na preradi šećerne repe. Kao i svaki produkt proizveden iz biološkog materijala, melasa nema ujednačen, konstantan sastav i on zavisi od genetskih osobina upotrebljenog setvenog materijala, regiona u kojem se repa gaji, vremenskih prilika za vreme trajanja vegetacije, tehnike vađenja repe, uslova i vremena skladištenja repe pre prerade. Uticaj na sastav melase imaju i tehnologija dobijanja šećera i tehnička pomoćna sredstva upotrebljena za vreme prerade repe [2].

Ukoliko su faktori od kojih zavisi sastav melase u opsegu uobičajenih vrednosti dobija se melasa standardnog kvaliteta pogodna za industrijsko korišćenje, kao i za duže skladištenje bez primetnih gubitaka u komercijalnoj vrednosti.

U godinama, kada je repa lošijeg i neujednačenog sastava, tehnologija prerade se vodi sa manje ili više uspeha, uz veću potrošnju pomoćnog materijala za saniranje posledica prerade takve repe.

Pod adekvatnim uslovima prerade šećerne repe može se uzeti da je odnos komponenti u melasi saharoza : nešećeri : voda=50 : 30 : 20. Kako se iz datog odnosa može uočiti, glavni sastavni deo melase čine ugljeni hidrati, i to prvenstveno saharoza, ali su u znatnom procentu prisutni i nešećeri čiji je kvalitativni i kvantitativni sastav od osnovne važnosti za ocenu pogodnosti melase kao sirovine u prerađivačkim i fermentativnim industrijama. Nešećerne materije melase su podeljene u tri velike grupe: neorganske (~ 33%), organske sa azotom (~40%) i organske bez azota (~ 20%) [3, 4].

Neorganski, mineralni deo nešećera melase sastoji se iz soli karbonata, sulfata, hlorida, nitrata (u malim količinama fosfata) kalijuma, natrijuma, kalcijuma, magnezijuma, aluminijuma, gvožđa, amonijuma i dr. Sa aspekta iscrpljenja melase bitan je odnos molova saharoze i sume ekvivalenata kalijuma i natrijuma jer pokazuje uticaj alkalija na gubitke šećera u melasi.

Sadržaj natrijumovih jona u melasi zavisi od sadržaja natrijuma u zemljištu, kao i od dodavanja natrijumkarbonata u procesu proizvodnje šećera, da bi se regulisala vrednost pH gustog soka. Ako se prerađuje zrela repa, sadržaj zemnoalkalnih jona se kreće od 6 - 8 % ukupnog katjonskog sadržaja melase. Kalijum u melasi potreban je kao koenzim enzima koji učestvuju u oksido-redukcionim reakcijama i aktivno učestvuju u procesu rasta i umnožavanja kvasaca [5, 6].

Melasa šećerne repe kao koncentrat biogenih elemenata i niza bioaktivnih jedinjenja može da upotpuni asortiman potencijalno korisnih sastojaka u proizvodnji obogaćenih prehrambenih proizvoda. Nešećerni deo melase sadrži mnoge važne nutrijente, prvenstveno mineralne materije, kao i čitav niz drugih bioaktivnih jedinjenja kao što su proteini, betain, glutaminska kiselina, purinske i pirimidinske baze, organske kiseline i melanoidine od kojih neka doprinose i značajnom antioksidacionom potencijalu melase.

U okviru istraživanja ispitan je kvalitet melase proizvedene u srbijanskim fabrikama šećera. Određen je sastav mineralnih materija , kao i uticaj uslova proizvodnje na sadržaj istih.

MATERIJAL I METODI

Istraživanja su sprovedena korišćenjem uzoraka melase proizvedene preradom šećerne repe u srbijanskim fabrikama šećera.

Osnovni parametri kvaliteta melase, kao i sadržaj mineralnih materija, određeni su po metodima datim u priručnicima za laboratorijsku kontrolu procesa proizvodnje šećera [7]. Metodi su usaglašeni sa propisima datim od International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis (ICUMSA) [8].

Statistička obrada podataka, u cilju izračunavanja osnovnih statističkih deskriptivnih pokazatelja, obavljena je primenom statističkog programa StatSoft Statistica 10 [9].

REZULTATI I DISKUSIJA

U tabeli 1. su prikazane prosečne vrednosti i statistička analiza ispitivanih parametara kvaliteta korišćenih uzoraka melase. Rezultati ispitivanja pokazuju da postoje razlike u vrednostima određivanih parametara, što ide u prilog činjenici da je šećerna repa biološki materijal čiji kvalitet varira u zavisnosti od uslova proizvodnje. Variranja ove grupe pokazatelja uslovljena su kvalitetom šećerne repe kao i karakteristikama proizvodnog procesa koji se primenjuje u pojedinim fabrikama.

Tabela 1. Osnovni parametri kvaliteta melase

Parametri	Minimum	Maksimum	Prosek	Standardna devijacija	Koeficijent varijacije
Suva materija %	80,08	83,02	80,71	0,858	1,063
Polarizacija %	48,74	53,90	50,30	1,608	3,198
Kvocijent čistoće %	60,52	65,41	62,31	1,50	2,442
Redukujuće materije %	0,28	1,22	0,58	0,27	46,55
Sadržaj SO_2 mg/kg	9,30	58,64	19,89	15,280	76,797
Vrednost pH	7,10	7,98	7,37	0,260	3,525

Sastav mineralnih materija određenih u melasi prikazan je u tabeli 2.

Mineralne materije čine težinski 1/3 od ukupne mase nešećera u melasi. Sulfatni pepeo čine ukupne mineralne materije, rastvorljive i nerastvorljive u vodi, čiji je sadržaj u granicama od 11,68 do 14,23%. Konduktometrijski pepeo predstavljaju mineralne materije rastvorljive u vodi i provodljivi organski nešećeri. Prosečna vrednost konduktometrijskog pepela je 12,24%, što pokazuje da mineralne materije rastvorljive u vodi čine 93 % od ukupnih mineralnih materija.

Alkalni joni u proseku predstavljaju 33,6% konduktometrijskog, odnosno 31,2% sulfatnog pepela. Odnos kalijuma i natrijuma u melasi je 2,77 : 1 i razlikuje se od odnosa u repi zbog intenzivne korekcije alkaliteta netermostabilnih međufaznih produkata dodatkom natrijumhidroksida, odnosno natrijumkarbonata. Sadržaj magnezijuma u melasi je neznatan, u proseku 0,07%, zbog toga što se on skoro sav odstrani u fazi čišćenja difuznog soka [5].

Prisustvo rastvorljivih kalcijumovih jedinjenja u melasi povećava se kod prerade alterirane, mikrobiološki kontaminirane repe kao i kod repe koja nije imala adekvatne agrotehničke mere. Korekcija alkaliteta netermostabilnih međufaznih produkata, takođe utiče na povišenje sadržaja kalcijumovih jedinjenja [6]. Prosečan sadržaj kalcijum oksida iznosi 0,60%, sa variranjem od 0,34 do 1,02%.

Tabela 2.Mineralne materije u melasi

Parametri	Minimum	Maksimum	Prosek	Standardna devijacija	Koeficijent varijacije
Pepeo, konduktometrijski %	10,43	13,48	12,24	0,87	7,11
Pepeo, sulfatni %	11,68	14,23	13,18	0,84	6,37
Kalijum %	2,19	3,82	3,02	0,47	15,56
Natrijum %	0,71	1,48	1,09	0,22	20,18
Kalcijum oksid %	0,34	1,02	0,60	0,21	35,00
Magnezijum oksid %	0,02	0,17	0,07	0,04	57,14

Procentualni sadržaj navedenih alkalnih i zemnoalkalnih jona u konduktometrijskom pepelu melase iznosi:

Kalijum	Natrijum	Kalcijum	Magnezijum
24,8	8,9	4,9	0,5

Zbog melasotvornih osobina alkalnih soli, kao i zbog njihove uloge u aktivnosti mnogih enzima koji učestvuju u oksido-redukcionim reakcijama i utiču na proces rasta i umnožavanja proizvodnih mikroorganizama [2,3], značajni su podaci određivanja alkalnih jona u melasi.

Prosečne vrednosti katjona u melasi izražene u mmol na 100 grama nešećera kao i interval rasipanja prikazane su u tabeli 3, iz koje se vidi da su preko 56% joni kalijuma, a preko 34% joni natrijuma. Sadržaj zemnoalkalnih jona je, u proseku, ispod 9% što je u granicama vrednosti za preradu zrele, zdrave repe [3].

Tabela 3. Prosečne vrednosti katjona u melasi, interval rasipanja i procentualni udeo pojedinih jona u ukupnom sadržaju katjona melase

Katjoni		Srednja vrednost mmol/100 g nešećera	Interval rasipanja mmol/100 g nešećera	Udeo %
Ukupni katjoni		416,58	363,0 – 465,8	100
od toga	K^+	234,7	196,2 – 265,3	56,3
	Na^+	144,0	132,4 – 158,3	34,6
	Ca^{2+}	32,6	31,4 – 34,6	7,83
	Mg^{2+}	5,28	3,0 – 7,66	1,3

Na ispitivanim uzorcima melase, proizvedene u srbijanskim fabrikama šećera, statistički značajne razlike u zavisnosti od uslova proizvodnje utvrđene su za sulfatni pepeo (p=0,001) i kalcijum oksid (p=0,05).

U tabeli 4 prikazana je značajnost razlika mineralnih materija u melasi u zavisnosti od uslova proizvodnje.

Tabela 4. Značajnost razlika mineralnih materija u melasi u zavisnosti od uslova proizvodnje (p=0,05)

Najmanje značajne razlike*			
Pepeo sulfatni, %		Kalcijum oksid, %	
LSD = 0,799		LSD = 0,272	
Oznaka fabrike	Rangovi	Oznaka fabrike	Rangovi
C	a	C	a
E	a	E	ab
A	a	A	ab
F	ab	B	ab
D	b	F	b
B	b	D	b

*Razlika rezultata rangiranih istom slovnom oznakom (a,b,c) nije statistički značajna

Statistički značajno viši sadržaj sulfatnog pepela registrovan je u fabrici C, E i A u odnosu na fabrike D i B, a statistički značajno viši sadržaj kalcijum oksida registrovan je u fabrici C u odnosu na fabrike F i D. Na bazi ovih rezultata može se zaključiti da je prisustvo određenog sadržaja kalcijum oksida u melasi prevenstveno posledica primenjenog tehnološkog postupka.

ZAKLJUČAK

Na bazi dobijenih rezultata ispitivanja može se zaključiti da osnovni pokazatelji hemijskog sastava melase, iako pokazuju određena variranja u vrednostima, uslovljena činjenicom da je melasa proizvod nastao iz biološkog materijala, nalaze se u intervalu vrednosti koje zadovoljavaju potrebe prerađivačke i fermentativne industrije.

Melasa predstavlja vrlo vrednu sirovinu za čitav niz tehnologija, s obzirom da se u odnosu na šećernu repu dobija oko 4% melase i da sadrži u proseku oko 50% saharoze kao i veliki broj organskih i neorganskih jedinjenja. Od ukupne mase nešećra u melasi, mineralne materije čine jednu trećinu, od čega su kalijum, natrijum, magnezijum i kalcijum prisutni u količini od 93%. Makroelementi prisutni u melasi imaju značajnu ulogu kako u aktivnosti mnogih enzima u fermentativnim procesima, tako i za normalno funkcionisanje ljudskog organizma. Iako je najoptimalnije melasu upotrebiti za tradicionalne namene, svetski trend potražnje za proizvodima koji imaju poboljšan nutritivni sastav, melasu šećerne repe, kao koncentrat biogenih elemenata (kalijum, kalcijum, magnezijum, natrijum) i niza bioaktivnih jedinjenja koja mogu da upotpune asortiman korisnih sastojaka u proizvodnji obogaćenih prehrambenih proizvoda, svrstava u potencijalnu sirovinu prehrambene industrije.

ZAHVALNOST

Rad predstavlja deo istraživanja realizovanih u okviru projekta III46005 finansiranog od strane Ministarstva za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije i projekta broj: 114-451-3697/2012-03 finansiranog od Pokrajinskog sekretarijata za nauku i tehnološki razvoj AP Vojvodine.

LITERATURA

[1] Hoffman, C., Huijbregts, T., van Swaaij, N., Jansen, R.: Impact of different environments in Europe on yield and quality of sugar beet genotypes, European Juornal of Agronomy, 2009, 30, 17-2.

[2] Kukić, G.: Melasa, Osnovi tehnologije šećera, 2 knjiga, editor Šušić, S., Industrija šećera SR Jugoslavije »Jugošećer«, Beograd, 1995.

[3] Schiweck, H.: Zusammensentzung von Zuckerrübenmelassen, Zuckerind.119, 1995, 4, 272-282.

[4] Mahn, K., Hoffmann, C., Märländer, B.: Distribution of quality components in different morphological sections of sugar beet (*Beta vulgaris* L.), European Juornal of Agronomy, 2002, 17, 29-3.

[5] Van der Poel, W.P., De Brujin, J.M., De Viser, N.H.M., Konings, J.: Balance of cations and anions in sugar beet processing, Zuckerind. 115, 1990, 11, 973-949.

[6] Van der Poel, W.P., Schiweck, H., Schwartz, T.: Sugar Technology , Verlag Dr. Albert Bartens, Berlin, 1998.

[7] Milić, M., Karadžić, V., Obradović, S.: Metode za laboratorijsku kontrolu procesa proizvodnje fabrika šećera, Tehnološki fakultet, Zavod za tehnologiju šećera, Novi Sad, 1992.

[8] ICUMSA: Methods Book,, Dr. Albert Bartens KG, Berlin, 2003.

[9] Hadživuković S., Čobanović K.: Statistika: Principi i primena, Poljoprivredni fakultet, Institut za ekonomiku poljoprivrede i sociologiju sela, Novi Sad, 1994.

DOI: 10.7251/JEPMSR1305081J
UDK: 664. 151.2
Scientific paper

MINERAL SUBSTANCES IN SUGAR BEET MOLASSES

Rada Jevtić Mučibabić[1], Jasna Grbić[1], Bojana Filipčev[1], Olivera Šimurina[1], Tatjana Kuljanin[2]
rada.jevtic@fins.uns.ac.rs

[1]*University of Novi Sad, Institute of Food Technology, 21000 Novi Sad, Serbia*
[2]*University of Novi Sad, Faculty of Technology, 21000 Novi Sad, Serbia*

Abstract

Molasses, a byproduct of the sugar industry, presents multicomponent system of complex chemical composition and a suitable raw material for a range of food technology. The composition of molasses is conditioned by the sugar beet quality, applied beet processing technology and used aids. The main parts of molasses consists carbohydrates, primarily sucrose. Significant percentage of nonsucroses presents the compounds whose qualitative and quantitative composition is essential for estimation the benefits of molasses as a raw material in the processing and fermentation industries. Non sucrose molasses substances are divided into inorganic (mineral) compounds, organic compounds with nitrogen and organic compounds without nitrogen.

The research work has dealt with ivestigations of molasses mineral substances, which was produced in the sugar beet processing of Serbian factories. The analysis included the impact of the processing conditions on content and composition of molasses nonsucrose substances.

Key words*: molasses, quality, mineral substances.*

DOI: 10.7251/JEPMEN1305089X
UDK: 678. 7. 546
Scientific paper

PHOTO CHROMATIC SENSORS OF MULTINARY MIXED VALENCE INORGANIC MICRO NEEDLES

Kledi Xhaxhiu[1], Carita Kvarnström[2], Pia Damlin[2], Arjan Korpa1, Klaus Bente[3]

[1]*University of Tirana, Faculty of Natural Sciences, 1001 Tirana, Albania*
[2]*University of Turku, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, 20014, Turku, Finland*
[3]*University of Leipzig, Institute of Mineralogy, Crystallography and Material Science, 04275 Leipzig, Germany*

Abstract

The recent I-U measurements on the individual micro needle-shaped crystals, of the ternary mixed valence compound In_5Se_5Cl, crystallizing in the monoclinic crystal system ($P2_1/m$), showed significant light sensitivities. Micro needles of In_5Se_5Cl "glued" on Si- and Cu- substrates were measured under five different wavelengths with various irradiation intensities to investigate their photo chromatic sensing behavior along with the substrate's influence. In the measuring voltage range 0 – 3 V and maximal LED illumination intensity, current jumps above two orders of magnitude were observed for white light (4100 K; 200 lm), followed by the blue light (460 nm; 976 mW). The amber light (590 nm; 203 mW) exhibited the lowest response. Green- and blue light were selected to determine the substrate's effect. The micro-needles chips prepared with Si-substrates displayed higher currents for the same voltages in comparison to those prepared with Cu-substrates. These differences decreased with the voltage increase for both employed wavelengths.

The mutual structural substitution of a selenium with sulfur, led to the compound In_5SSe_4Cl. The later crystallizes similarly to In_5Se_5Cl. Its I-U measurements recorded with green and blue light, on Cu-substrate chips within the voltage range 0 -3 V, revealed more pronounced photo chromatic sensorial for both wavelengths used. These differences increased with the voltage increase for both employed wavelengths. At 3 V, current increases up to 2.2 times and 2.4 times were observed for the green light and blue light respectively. Typically high and better distinguishable sensorial activity was observed for all the employed wavelengths using chips with In_5SSe_4Cl crystals on Cu-substrate, even at minimal irradiation LED power (0.25 %). The micro-reflection measurements of both needle-shaped crystals displayed a substitution dependent band-gap. For In_5Se_5Cl the band gap was

estimated at 580 nm. Thickness interference oscillations strongly damped due to structural inhomogeneity or defect-related absorption suggest two possible band gaps for In_5SSe_4Cl; at 540 nm or at 620 nm.

***Key words**: Photo chromatic sensors, micro needles, sensorial activity, substrate influence, substitution influence*

INTRODUCTION

Nano- and micro-crystals of several inorganic compounds are becoming very appealing in academic and industrial research due to their novel physical properties, i.e. electronic, optical, thermoelectric properties, for the construction of advanced functional nano- and micro-devices, such as field effect transistors [1,2], lasers [3], sensors [3-5], generators [6-8] and photodetectors [9,10]. The synthesis of nano- and micro-shaped materials with controlled structures and novel properties has been widely studied for their promising novel physical and chemical properties [11]. In particular, photo-detectors, known also as optical switches are essential elements in optical gating devices used for memory storage and logic circuits, and can be made with various 1D semiconductor nano-structures, such as InP nano-wires [12], ZnO nano-wires [13, 14], CdS nano-belts [15], CdSe and CdS nano-ribbons [16, 17], and Ge nanowires [18], etc.

Beside the wide use of binary sulfides and selenides for nano- and micro-photo-sensitive devices [15-17, 19-20] offering a specific and often discrete band gap, there is a group of ternary and quaternary sulfides-chlorides of indium such as In_5Ch_5Cl (Ch = S, Se) which offers tunable photosensitivity based on mutual elemental substitutions [21-23]. The mixed valence character of indium in them opens windows for oriented partial or complete substitutions of several ionic species. Parallel to indium substitutions, chalcogenes and halides can be substituted [21-24]. Earlier measurements of their nano- and micro-crystals under artificial polychromatic light illumination have revealed significant ionic substitution dependence of the photosensitivity of all synthesized derivatives. The *I-U* curves recorded in dark and upon three illumination levels of 0.08 mW/cm^2, 0.20 mW/cm^2 and 0.45 mW/cm^2 using two bias ranges of -2 to 2 V and -10 to 10 V have displayed pronounced light sensitivities for all indium-selenium-chloride-type structures [21]. Inspired from these earlier observations, we focused our recent research on the estimation and characterization of the photo-chromatic sensitivity of In_5Se_5Cl micro-crystals and its derivative In_5SSe_4Cl. Aiming in this way, the identification and evaluation of: (a) the proper influence of the electrode material (substrate), Si and Cu, on the photo-chromatic sensitivity of In_5Se_5Cl; and (b) the influence on the photo-chromatic response of a mutual substitution of one selenium position with sulfur in the structure of In_5Se_5Cl.

EXPERIMENTAL

Chemicals and Materials

The starting compounds for the synthesis of the ternary and quaternary mixed valence inorganic solids In_5Se_5Cl and In_5SSe_4Cl respectively, were obtained from commercial sources: In shot tear drop with a purity of 99.999 and Suflur Pieces < 7mm, 99.999%, Chempur GmbH, Germany, Selenium Shot 1-3 mm, 99.995% Fluka Chemie GmbH, Germany, $InCl_3$ powder, 99.999%, and the quartz ampoules were supplied by Heraeus, Germany.

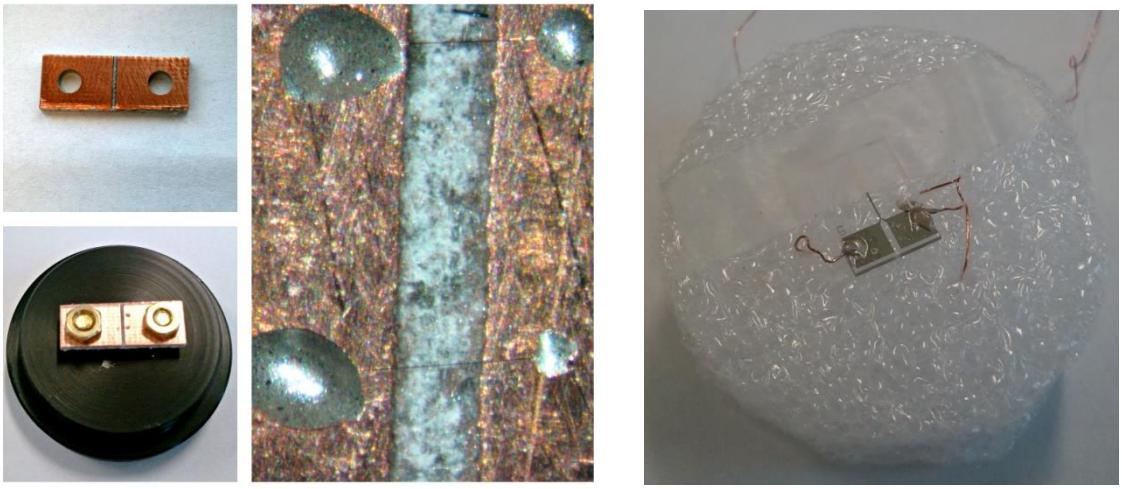
Syntheses and characterization of mixed valence compound In_5Se_5Cl and In_5SSe_4Cl

The multinary compounds In_5Se_5Cl, In_5SSe_4Cl were prepared from the elements and the binary compound $InCl_3$ in stoichiometric amounts in evacuated and sealed quartz ampoules placed in tubular ovens at 450°C for 2 weeks [24]. The determination of the samples morphology was performed with a CS44 SEM (Scanning Electron Microscope) delivered from the company CamScan (Cambridge) equipped with a Robinson BSE and SE detector. The qualitative elementary analyses were carried out with a WDX-3PC (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy) system delivered from Microspec (Freemont). The X-Ray measurements for the characterization of the crystalline samples were performed with a powder diffraction device D5000 delivered from "SIEMENS" company (Karlsruhe). The device works with $CuK\alpha_1$-radiation in transmission mode. The diffraction patterns were recorded by means of a "Braun" Position Sensitive Detector (PSD-50M) with an angular increment of 0.015° and a measuring time varying from 0.5 - 10 hours.

Photoelectric measurements of the micro-crystals of In_5Se_5Cl and In_5SSe_4Cl

The electrical (current-voltage) measurements of single needles: In order to investigate their photo-electrical behavior and to determine the respective sensitivities at room temperature, the measurements were performed using pre-fabricated micro chips. Two individual needles were carefully selected using an electrical microscope and were aligned on the chip. Both ends of the individual needle were contacted to the microchip using Silver contacting epoxy (Fig. 1a). After that, the microchips were placed in a thermostat and thermally treated at 100°C for two hours. Prior to measurements, the chips (Si or Cu) were connected/tighten to a self prepared two electrode measuring cells (Fig. 1) The *I-U* measurements of the individual needles were performed on an

Electrochemical Interface & Impedance Analyser, "IVIUMSTAT" coupled with ModuLight module, which is a programmable polychromatic light source that has been specifically designed to investigate photo-electrical devices, such as solar cells.



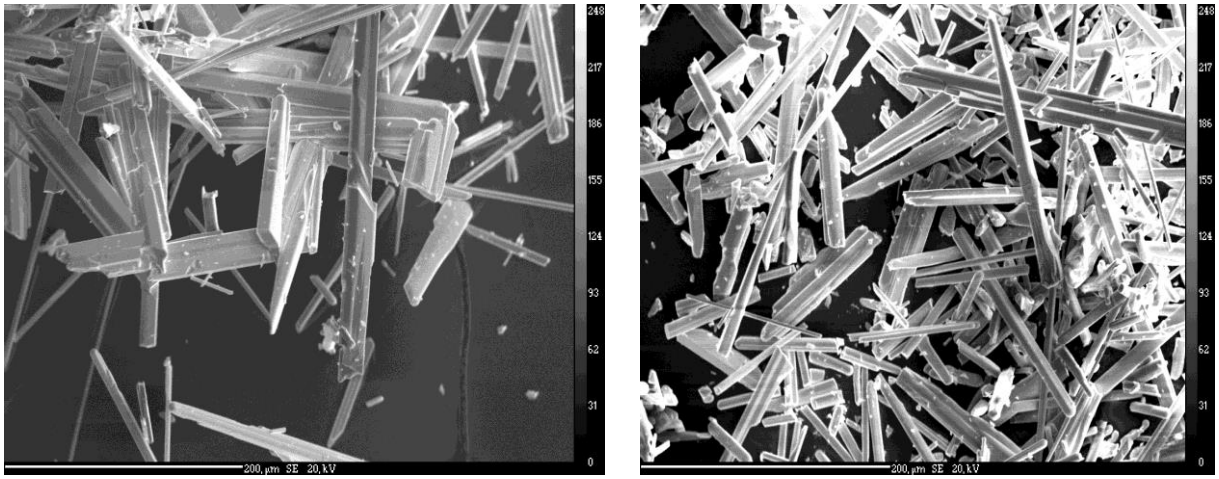
(a) **(b)**

Fig. 1. (a) Cu-substrate chip (top left), chip fixed on a self made 2 electrode cell (bottom left), two needle-shaped crystals contacted by silver contacting epoxy on a Cu-substrate chip, (b) Two needle-shaped crystals "glued" on a Si-substrate chip, contacted and fixed on a self made cell

DISCUSSION OF THE RESULTS

Morphological and symmetrical characteristics of the crystals

The classical solid state syntheses involving the elements of the 3rd, 6th and 7th main group such as In, Se, Cl, brought to light a group of mixed valence isostructural multinary *Me*-chalcogenide halides consisting of micro- wire needle-shaped crystals (Fig. 2 a,b) The *In*-chalcogenide-chlorides In_5Ch_5Cl (Ch = S, Se) crystallize in the monoclinic crystal system ($P2_1/m$), with two formula units in the unit cell and reveal several nanoscopic structural defects [24]. Due to the one dimensional preferential growth direction of their crystals, their powder diffraction patterns were strongly influenced by texture effects (Fig. 3). Besides the disadvantages, this morphology offers numerous of advantages associated with the high ratio of surface/volume. Parallel to this aspect, the mixed valence character of these compounds described as: $In_5Ch_5Cl = [In^+] [(In_2)^{4+}] 2[In^{3+}] 5[Ch^{2-}] [Cl^-]$ plays an important role in the properties of this compound. Oriented substitutions of indium, chalcogene and halides in them were strongly related to changes in physical properties, making them good candidates with tunable properties for various applications [21-23].



(a) **(b)**

Fig. 2. (a) TEM image of the micro crystals of (a) In_5Se_5Cl and (b) In_5SSe_4Cl

Parallel to the investigation of In_5Se_5Cl we considered in this study its mono-sulfur substitute derivative, namely In_5SSe_4Cl. It crystallizes similar to In_5Se_5Cl ($P2_1/m$), exhibiting micro- wire needle-shaped crystals (Fig. 2b). The similar crystallization symmetry of these crystals is shown in Fig. 3 by their measured powder patterns. The substitution of one selenium position in the structure of In_5Se_5Cl with sulfur, leads to a significant displacement of its reflections toward greater 2θ values, typical for In_5SSe_4Cl.

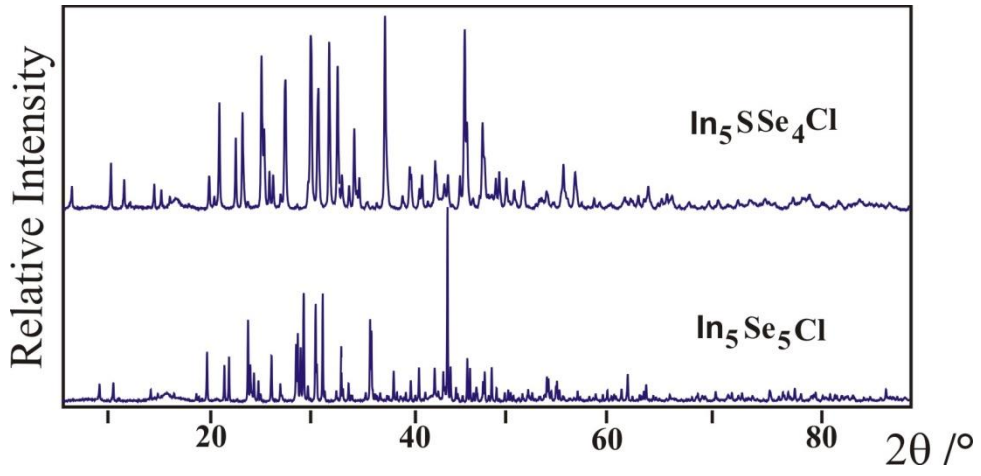


Fig. 3. Powder diffraction patterns of In_5Se_5Cl and In_5SSe_4Cl. Despite the same symmetry, the reflections of In_5SSe_4Cl are shifted to greater 2θ values

K. Xhaxhiu, C. Kvarnström, P. Damlin, A. Korpa, K. Bente

Light sensorial properties of In_5Se_5Cl

The substrate's influence

For the characterization of the influence electrodes substrate on the photo-sensitivity of the In_5Se_5Cl micro needles, selected crystals of In_5Se_5Cl were "glued" on Si- and Cu- substrates and measured under five different wavelengths, at room temperature (Fig. 4 a,b). For comparison reasons, the recorded *I-U* characteristics for amber light (590 nm), blue (460 nm), deep red (660 nm), white (4100 K) and far red (740 nm) are plotted in Fig. 4 a,b.

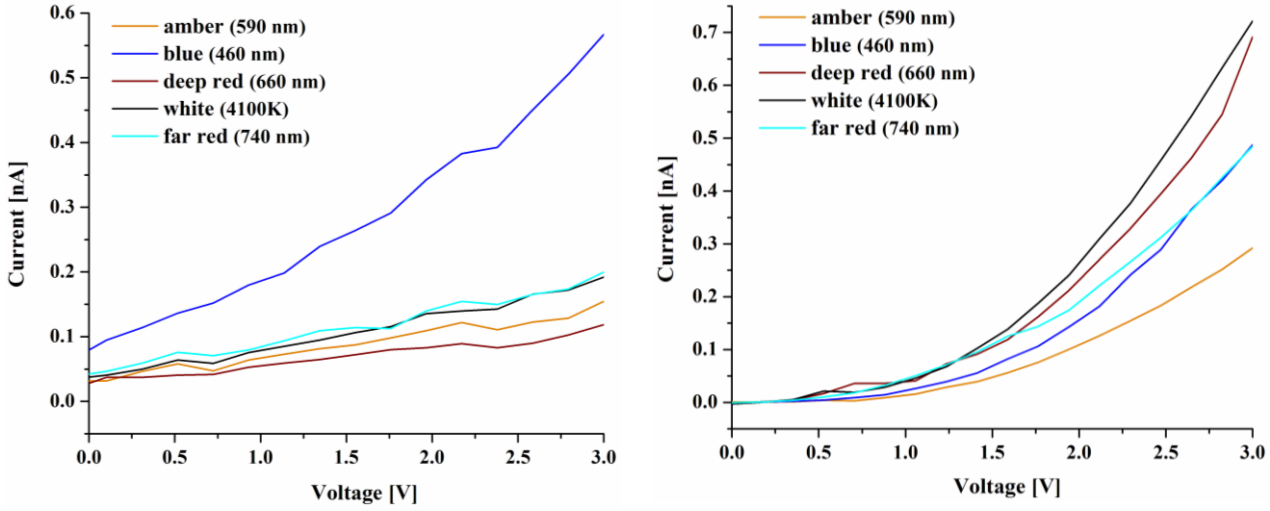


Fig. 4. (a) I-U curves of In_5Se_5Cl micro-crystals (a) on Si-substrate, (b) on Cu-substrate, recorded at five wavelengths with the same illumination intensity, at room temperature, when applying a bias varying from 0 to 3 V

The In_5Se_5Cl crystals on Si-substrate different from them on Cu-substrate show a non-zero current even at zero voltage. For the blue light, the recorded current reaches up to 0.8 nA. At first sight, for low bias values the photo-response of the needles on Si-substrate seems higher than them on Cu-substrate. Anyway, in general the increase of bias leads to a more effective response of the crystals on Cu-Substrates than of them on Si-substrate. This ascertaining is true for all considered colors, except of the blue light. The response of In_5Se_5Cl on Si-substrate is higher than that on Cu-substrate for the whole bias range considered (Fig. 4 a,b).

Astonishing from these measurements is the response order of the same kind of crystals toward the chosen wavelengths. This observed dissimilarity might be related to the photo-conductivity contribution of their substrates. To study further the influence of the substrate on the photo electrical properties of In_5Se_5Cl, and to average the effect of individual needles, we built two photo-sensors using Si- and Cu-substrates, each containing two crystals of In_5Se_5Cl. The sensors were illuminated by green (525 nm) and blue (460 nm) light respectively. The recorded data from this experiment are presented in Fig. 5.

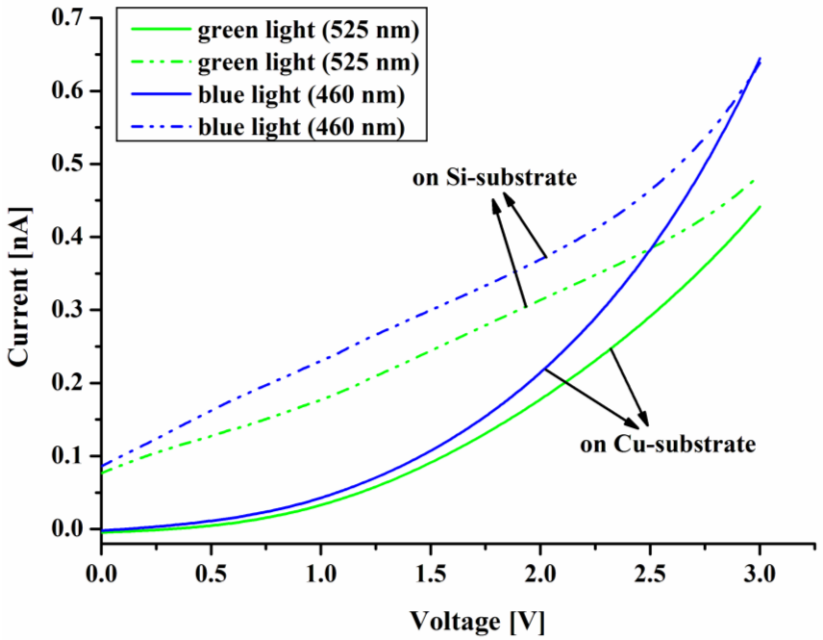


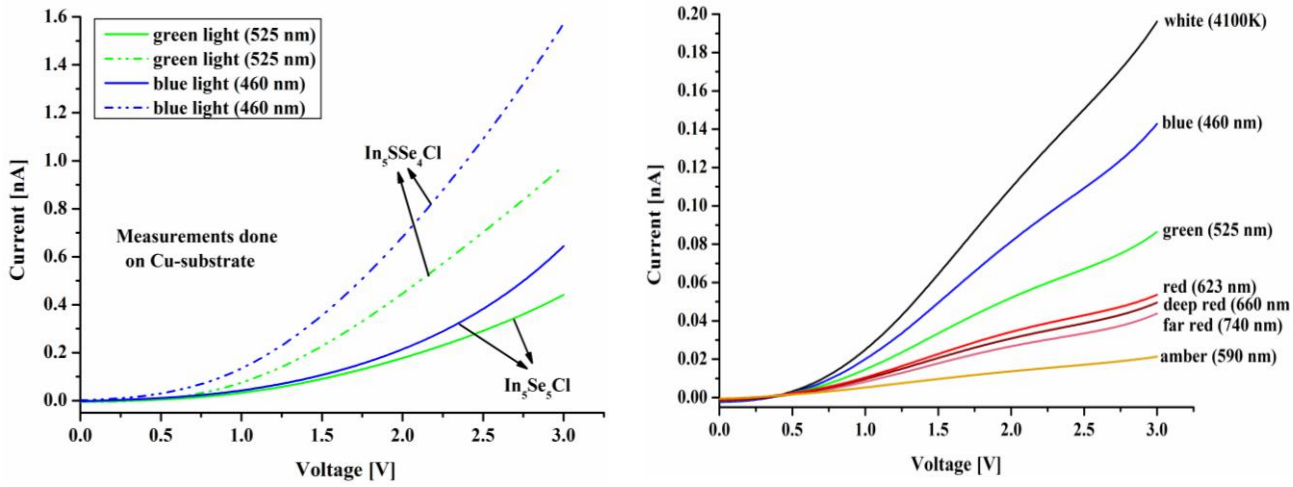
Fig. 5. I-U curves of In_5Se_5Cl crystals recorded for two wavelengths (green, blue), at room temperature

In spite of the illumination wavelength, the micro-needles chips prepared with Si-substrates displayed higher currents for the same voltages in comparison to those prepared with Cu-substrates. These differences decreased with the voltage increase for both employed wavelengths (Fig. 5). At 3V, the difference in the response of both chips for the green light is very small, and not significant for the blue light. These measurements emphasize the substrate's influence on the photo-sensitivity of the needles especially at low applied voltages.

The effect of mutual substitution of a Se position with S on the photo-sensitivity of In_5Se_5Cl

The mutual structural substitution of a selenium position with sulfur, led to the compound In_5SSe_4Cl. The later crystallizes similarly to In_5Se_5Cl, in the monoclinic space group ($P2_1/m$). For the characterization of the influence of structural substitution of one selenium position with sulfur on the photo electrical properties of In_5Se_5Cl, and to average the effect of individual needles, two photo-sensors using Cu-substrates built. Each of them contained two crystals of In_5Se_5Cl or In_5SSe_4Cl respectively. The sensors were illuminated by green (525 nm) and blue (460 nm) light respectively. The recorded data from this experiment are plotted in Fig. 6 a. *I-U* measurements recorded under green and blue light, on Cu-substrate chips containing In_5SSe_4Cl crystals, within the bias range 0-3 V, revealed distinguishingly higher photo-chromatic sensorial response for both wavelengths used, than In_5Se_5Cl crystals (Fig. 6 a).

In opposite to the substrate's influence, the differences in the light responses of both compounds increased in favor of In_5SSe_4Cl with the voltage increase for both employed wavelengths. At a bias of 3 V, current differences up to 2.2 times and 2.4 times were observed for the green light and blue light respectively for both compounds. In_5SSe_4Cl crystals on Cu-substrate show typically high and better distinguishable sensorial activity toward all the employed wavelengths, even at minimal illumination LED power of 0.25 % (Fig. 6 b). In spite of the low current response at such illumination power, the wavelength-dependent response is much better if compared to In_5Se_5Cl.



(a) **(b)**

Fig. 6. (a) the influence of the mutual substitution of Se with S in In_5Se_5Cl for two wavelengths (green, blue), (b) the photo-response of two In_5SSe_4Cl crystals on Cu-substrate toward minimal LED illumination power (0.25 %) for seven different wavelengths. All measurements are performed at room temperature

At these conditions, In_5SSe_4Cl shows the highest and the lowest sensitivity toward white and amber light respectively (Fig. 6). Earlier attempts for In_5Se_5Cl the optical band gap determination using spectroscopic ellipsometry failed due to the raw surface of measured crystals associated with diffuse (scattered) reflection. Later attempts using micro-reflectometry, resulted somehow promising. Micro-reflectometry measurements of In_5Se_5Cl yielded an optical band gap at 580 nm. For In_5SSe_4Cl, the band gap estimation wasn't that easy. Thickness interference oscillations strongly damped due to structural inhomogeneity or defect-related absorption, therefore two possible band gaps were suggested; at 540 nm or at 620 nm.

CONCLUSIONS

The characterization and the evaluation of the photo-chromatic sensitivity of micro-wire needle-shaped crystals of In_5Se_5Cl has been in the focus of this study. While performing photo-electric measurements of In_5Se_5Cl micro-needles on Si- and Cu-substrates, we found a significant influence of the substrate material on this property. Meanwhile, the substitution of one selenium position with sulfur in the structure of In_5Se_5Cl, yielding In_5SSe_4Cl, improved the photo-chromatic sensitivity of the micro-needles. In_5SSe_4Cl crystals on Cu-substrate showed a better and distinguishable sensorial activity toward all employed wavelengths, even at their minimal illumination power of 0.25 %.

REFERENCES

[1] Fu, W.Y., Xu, Z., Bai, X. D., Gu, C. Z., Wang, E. G. *Nano Lett.* (2009), *9*, 921.

[2] Timko, B. P., Cohen-Karni, T., Yu, G. H., Qing, Q., Tian, B. Z., Lieber, C. M. *Nano Lett*. (2009), *9*, 914.

[3] Duan, X. F., Huang, Y., Cui, Y., Wang, J. F., Lieber, C. M. *Nature* (2001), *409*, 66.

[4] Cui, Y., Wei, Q. Q., Park, H. K., Lieber, C. M. *Science* (2001), *293*, 1289.

[5] Guo, S. J., Wen, D., Dong, S. J., Wang, E. K. *Talanta* (2009), 77, 1510.

[6] Lu, M. P., Song, J. H., Lu, M. Y., Chen, M. T., Gao, Y. F., Chen, L. J., Wang, Z. L. *Nano Lett*. (2009), *9*, 1223.

[7] Wang, Z. L., Wang, X. D., Song, J. H., Liu, J., Gao, Y. F. *IEEE Perv. Comp.* (2008), *7*, 49.

[8] Wang, X. D., Song, J. H., Liu, J., Wang, Z. L. *Science* (2007), *316*, 102.

[9] Tian, B. Z., Kempa, T. J., Lieber, C. M. *Chem. Soc. Rev.* (2009), *38*, 16.

[10] Kempa, T. J., Tian, B., Kim, D. R., Hu, J., Zheng, X., Lieber, C. M. *Nano Lett.* (2008), *8*, 3456.

[11] Caruso, F. *Adv. Mater.* (2001), *13*, 11.

[12] Wang, J. F., Gudiksen, M. S., Duan, X. F., Cui, Y., Lieber, C. M., *Science* (2001), *293*, 1455.

[13] Kind, H., Yan, H. Q., Messer, B., Law, M., Yang, P. D., *Adv. Mater*.(2002), *14*, 158.

[14] Umar, A., Kim, B. K., Kim, J. J., Hahn, Y. B. *Nanotechnology* (2007), *18*, 175606.

[15] Li, Q. H., Gao, T., Wang, T. H. *Appl. Phys. Lett.* (2005), *86*, 173105.

[16] Jie, J. S., Zhang, W. J., Jiang, Y., Lee, S. T. *Appl. Phys. Lett.* (2006), *89*, 133118.

[17] Jie, J. S., Zhang, W. J., Jiang, Y., Meng, X. M., Li, Y. Q., Lee, S. T. *Nano Lett.* (2006), *6*, 1887.

[18] Ahn, Y. H., Park, J. *Appl. Phys. Lett.* (2007), *91*, 162102.

[19] Bao, H., Li, C. M., Cui, X., Song, Q., Yang, H., Guo, J. *Nanotechnology* (2008), *19*, 335302.

[20] Xi, Y., Hu, C., Zhang, X., Zhang, Y., Wang, Z. L. *Solid State Commun.* (2009), *149*, 1894.

[21] Xhaxhiu, K., Bente, K., Lorenz, M. *Proceedings of the 20th Annual Meeting of the German Crystallographic Society* (DGK). Munich, 12-15 March, (2012) pp 120.

[22] Xhaxhiu, K., Deiseroth, H.-J., Schmidt-Grund, R., Bente, K. *Beiträge der 16. Vortragstagung:Materialchemie für Energie- und Ressourcennutzung. Z. Anorg. Allg. Chem.* (2012), *638*(10), 1640.

[23] Xhaxhiu, K., Korpa, A., Deiseroth, H. -J., Schmidt-Grund, R., Lorenz, M., Bente, K. (2012) *Proceedings of the 18th International Conference on Ternary and Multinary Compounds* (*ICTMC*), Salzburg, 27-31 August, (2012) pp 121.

[24] Xhaxhiu, K., PhD thesis. University of Siegen (2005).

DOI: 10.7251/JEPMSR1305099G
UDK: 636.4:637.5
Naučni rad

UTICAJ TEMPERATURE I RAZLIČITIH POSTUPAKA TOPLOTNE OBRADE NA PROMJENU BOJE I SENZORNIH OSOBINA MESA SVINJA

Radoslav Grujić[1], Dragan Vujadinović[1], Vladimir Tomović[2]
grujicr@blic.net

[1]*Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, 75400 Zvornik, Republika Srpska, BiH*
[2]*Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, 21000 Novi Sad, Srbija*

Abstract

Meat is very important ingredients in the human diet, so it is a source of easily digestible, biological and energy valuable components. Therefore, this paper investigate the influence of temperature in the temperature range from 51°C to 100°C and different methods of thermal processing, thermal treatment by cooking and roasting, to change the color and sensory characteristics of pork meat. As parameters to change the color on the surface of the treated samples, were measured L a* and b* value in CIE L*a*b* system. Sensory properties were evaluated juiciness, tenderness, amount of connective tissue and aroma. This research showed that thermal treatment of roasting has a more intense effect on the change of parameters L* a* and b*, while cooking thermal treatment more intensive affects the change of sensory qualities.*

***Key words**: pork meat, meat color, thermal treatment of meat, sensory properties of meat*

UVOD

Meso je veoma značajna namirnica u ishrani ljudi, jer je izvor lako svarljivih, biološki i energetski vrijednih sastojaka. Po sadržaju nutritivnih sastojaka meso se može porediti sa najcjenjenijom namirnicom – mlijekom. Pod pojmom meso u najužem smislu, podrazumijeva se skeletna muskulatura sa pripadajućim vezivnim i masnim tkivom, nervnim i krvnim sudovima, a iz koje je odstranjeno koštano, hrskavično, grubo vezivno tkivo, kao i veće naslage spoljašnjeg masnog tkiva. Polazeći od prethodne definicije pojma mesa, u užem smislu slijedi da hemijski sastav mesa zavisi, prije svega, od odnosa pojedinih tkiva u mišiću u momentu smrti životinje.

Taj odnos može veoma varirati, u zavisnosti od brojnih i složenih prijemortalnih faktora . Skeletni mišići sadrže oko: 75,0% vode, 18,5% proteina, 3,0% lipida, 1,5% neproteinskih azotnih jedinjenja, 1,0% ugljenih hidrata i neazotnih jedinjenja i 1,0% neorganskih materija u odnosu na masu svježeg mišića. Proteini mesa su visoko vrijedni, jer sadrže sve esencijalne aminokiseline u optimalnom odnosu, pa ih ljudski organizam može u potpunosti iskoristiti. Zavisno od sadržaja masti meso može imati i veliku energetsku vrijednost. Masti su, pored proteina, najvažnija hranljiva komponenta mesa. Pored energetske vrijednosti, posjeduju i biološku vrijednost koja se mjeri količinom esencijalnih masnih kiselina (Rede i Petrović, 1997; Gatellier i sar., 2009).

Meso ne sadrži sve poznate vitamine, ali je zadovoljavajući izvor vitamina A, i bogat izvor vitamina B-grupe, posebno niacina. U mesu se, takođe, nalazi i dosta mineralnih materija i ono se može smatrati vrlo značajnim izvorom gvožđa. Organizmu odraslog čovjeka je dnevno potrebno 0,8g proteina na 1kg tjelesne mase ili u prosjeku 45 do 55g, što bi se moglo podmiriti sa oko 250 do 300g mesa, međutim, zbog pozitivnog efekta nutritivnih vlakana, poželjno je da 1/3 proteina bude životinjskog, a 2/3 biljnog porijekla, a to znači da je dovoljno da čovjek dnevno konzumira 100 - 150g mesa. Za potpunije iskorišćenje proteina, odnosno za potpuno zadovoljenje organizma za svim aminokiselinama obrok treba pripremiti tako da se u jelu nalazi više različitih izvora proteina. Na taj način aminokiseline se dopunjuju, tj. sadržaj aminokiselina u obroku je izbalansiran. Da bi odnos aminokiselina bio povoljan bar polovina proteina u dnevnom obroku treba da je životinjskog porijekla (Grujić, 2006).

Cilj ovoga istraživanja je da se ispita uticaj temperature i različitih postupaka toplotne obrade na promjenu boje i i senzornih osobina toplotno obrađenog mesa svinja.

U cilju utvrđivanja najoptimalnijih uslova obrade za različite postupke toplotne obrade, tokom ovih ispitivanja, obrada mesa je provedena na različitim temperaturama, a u zadatom temperaturnom intervalu od 51°C do 100°C. Stoga, meso je obrađeno suvim postupkom (pečenjem) i postupkom kuvanja u vodi (pri atmosferskom pritisku). Nakon toga utvrđene su promjene boje i senzornih svojstva toplotno obrađenog mesa svinja.

Pregled literature

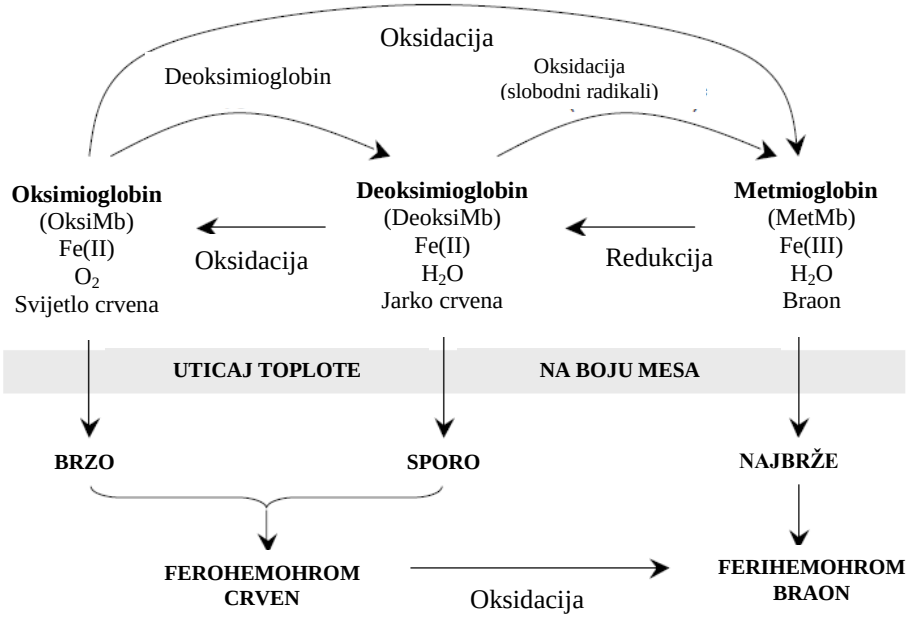
Promjena boje mesa tokom toplotne obrade

Boja mesa ima važnu marketinšku ulogu i jedan je od najvažnijih organoleptičkih pokazatelja tržišnog kvaliteta mesa i proizvoda od mesa (Kovačević, 2001). Boja mesa primarno potiče od pigmenta mišićnog tkiva mioglobina, koji se nalazi rastvoren u sarkoplazmi mišićnih vlakana, a u manjoj mjeri boja mesa zavisi od pigmenta hemoglobina, koji poslije iskrvarenja zaostaje jednim dijelom u mesu, kao i od obojenih tkivnih enzima katalaze, citohroma itd (Vuković, 2006).

Osnovni nosioci boje mesa su netoksični spojevi: mioglobin (Mb), zatim hemoglobin (Hb), te drugi spojevi kao što su flavini, kobalamin, citohromi itd (Kovačević, 2001; Girnth-Diamba, 2007). Mioglobin je glavni nosilac crvene boje mesa, dok je uticaj hemoglobina i ostalih spojeva na boju mesa zanemariv. Količina mioglobina u mišiću zavisi od vrste životinje. U momentu smrti životinje mioglobin se u mišićima može nalaziti u obliku neto naboja ili u oksigeniranom obliku sa dvovalentnim Fe u hemu (MbO_2) (Mancini i Hunt, 2005). U stanju rano *post mortem* na površini mesa preovladava oblik MbO_2 i meso je svijetlo crvene boje. Smanjenjem parcijalnog pritiska kiseonika i nestankom redukujućih agenasa *post mortem,* formira se MMb (metmioglobin) i to prvo nekoliko milimetara ispod površine mesa, a boja mesa postaje sivo crvena. Prema sadržaju Mb u mišićima, smatra se da je govеđe meso najtamnije boje, svinjetina najsvjetlije, a da je ovčetina po boji između ove dvije vrste mesa. Boja govеđeg mesa varira od svijetlocrvene do izrazito tamnocrvene, a teletina je sivoružičasta. Potrebno je dalje naglasiti da i u jednom istom mišiću, u različitim dijelovima, količina Mb može varirati. Uticaj starosti se zapaža u većoj količini mioglobina u mišićima starijih životinja. (Rede i Petrović, 1997; Vuković, 2006).

Toplotna obrada mesa ima značajan uticaj na promjenu boje svježeg mesa putem denaturacije i promjena na mioglobinu. Prije toplotne obrade meso je crvenkaste boje, da bi nakon toplotne obrade u zavisnosti od režima toplotne obrade poprimilo svijetlu kod toplotne obrade kuvanjem do tamnobraon kod toplotne obrade pečenjem i prženjem (Toldrá, 2010).

Promijena boje tokom toplotne obrade mesa uzrokovanom denaturacijom mioglobina u spektru od svijetlo crvene do braon prikazana je na sljedećoj slici 1:



Slika 1. Karakteristike mioglobinskog pigmenta u mesu, dinamika veza i produkti denaturacije tokom toplotne obrade (Nicola, 2006)

Gotovo svi proteini se denaturišu tokom toplotne obrade mesa, što za posljedicu ima dramatične promjene u boji mesa. Mioglobin se denaturiše na negdje oko 60˚C (Godsell, 2000). Promjena boje mesa tokom toplotne obrade zavisi od stepena denaturacije tri forme mioglobina. Metmioglobin je broan boje, dok su oksimioglobin i deoksimioglobin forme crvenog globin hromogena, koji se lako može oksidisati do hemihromogena (Qiao i sar. 2006). Veliki broj faktora, kao što su (režim toplotne obrade, brzina zagrijevanja, način pakovanja i čuvanja mesa, pH itd) utiču na postojanost boje svježeg mesa ili intenziviranje braonkaste boje toplotno obrađenog mesa. Stoga, od velike važnosti je pravilna kontrola temperature tokom toplotne obrade mesa (Aalhus i sar., 2009).

Prekursori koji doprinose promijeni senzornih osobina tokom toplone obrade

Prekursori arome u hrani su obično povezani sa prisutnim heterocikličnim jedinjenjima kao što su pirazini, tiazoli i oksazoli. Mnogi alkalni pirazini su pronađeni u isparenjima mesa, a mogu se svrstati u dvije klase bicikličnih jedinjenja, 6,7-dihidro-5(H)-ciklopentapirazine i pirolopirazine (Medarević i Bereta, 2009). Alkilno supstituisani tiazoli, uopšteno, imaju niži mirisni prag od pirazina, i oni su pronađeni u nižim koncentracijama u mesu. Obije klase jedinjenja se povećavaju primjetno sa povećanjem jačine temperature i u dobro isprženom mesu, pirazini su glavna jedinjenja isparljivih materija (Birch, 1994; Koutsidis i sar., 2008; Farmer i sar., 2009).

Bitna karakteristika isparljivih komponenti iz kuvanog mesa je da se većina pojavljuje u malim količinama, ali te količine izazivaju moćne arome i važni su nosioci arome kuvanog mesa. Poređenje kuvanog i prženog govađeg mesa pokazuje da su veće količine alifatičnih tiola, sulfida i disulfida zastupljene u kuvanom mesu (Meinert i sar. 2007). Heterociklična jedinjenja sa jednim, dva ili tri atoma sumpora u petočlanim ili šestočlanim prstenovima (kao što su tiofeni, tioaleni i td.) su mnogo više zastupljeni u kuvanom nego u prženom mesu (Birch, 1993; Meinert i Tikk, 2009).

MATERIJAL I METODE

Uzorci i priprema uzoraka

Ispitivanje je provedeno na mesu svinja koje su iskrvarene pod identičnim uslovima i podvrgnute identičnom postupku primarne obrade. Uzeti su uzorci leđnih mišića *(Longissimus Dorsi)* od 6 svinja starosti manje od jednu godinu i prosječne bruto mase oko 130-140 kg nakon hlađenja 24 sata. Poslije odvajanja mišića sa trupa, komadi su smrzavani i sječeni na šnite debljine 1,5-2,0 cm. Tako dobijeni uzorci mišića koristili su se za određivanje promjene boje i senzornih svojstava.

Nakon pogodnog označavanja uzorci su pakovani u polietilenske vrećice i smrznuti na temperaturu -30^{o}C i na toj temperaturi čuvani su do momenta ispitivanja. Uzorci zapakovani u zatvorenim kutijama su prije ispitivanja odmrzavani preko noći u frižideru na temperaturi od 4-5 ^{o}C.

Toplotna obrada uzoraka

Suva toplotna obrada provedena je postupkom pečenja šnita u rerni peći tipa „Elit“ 3kW. Uzorci su obrađeni do postizanja zadate temperature u centru uzorka. Temperatura u peći je bila 163±2^{o}C za sve eksperimente. Temperatura u peći i centru uzorka kontinalno je praćena pomoću dvokanalnih termoparova „TESTO“ i „HANNA“ HI 98810, od -50 ^{o}C do +250 ^{o}C.

Vlažna toplotna obrada provedena je u vodenom kupatilu. Uzorci su zamotavani u plastične termootporne vrećice bez prisustva vazduha. Zagrijavani su do postizanja zadate temperature u centru uzorka. Temperatura je kontinualno praćena pomoću dvokanalnih termoparova „TESTO“ i „HANNA“ HI 98810, od -50 ^{o}C do +250 ^{o}C.

Boja mesa

Mjerena je uređajem (Minolta Chroma Meter CR-410) s 50 milimetarskim dijametarskim područjem mjerenja i standardnom iluminacijom za meso (D65), utvrđenim za spektar boja L*, a*, b* (CIE Lab). L* vrijednost prema navedenoj metodi predstavlja svjetlinu nekog uzorka s tim da je za veće vrijednosti L* uzorak svjetliji. a* vrijednost je mjerilo crvene boje za svoje pozitivne vrijednosti a za negativne vrijednosti a* uzorak je zelene boje. b* vrijednost predstavlja mjerilo intenziteta žute boje za pozitivne vrijednsti dok je za negativne vrijednosti mjerilo plave boje uzorka. Boja je mjerena na površini uzorka mesa, nakon odmrzavanja i nakon toplotne obrade, odgovarajućim režimom suvim ili vlažnim.

Senzorna analiza

Senzorna analiza je urađena prema preporuci *American Meat Science Association (Research Guidlenes, 1995).* Analize su obavljala četiri člana panela koji su prethodno prošli obuku za ocjenjivanje parametara *(sočnost, nježnost, količina vezivnog tkiva, aroma)*. Ocjenjivači su ocjenili uzorke prema bod sistemu ocjenama 1 do 8. Lošije svojstvo je ocijenjeno nižom, a bolje višom ocjenom.

Statistička obrada podataka

Svi podaci su statistički obrađeni primjenom MS Excel ANOVA analize, Multifactor Analysis of Variance, Multiple Range Test uz nivo sigurnosti od 95%.

REZULTATI I DISKUSIJA

U narednim tabelama (tabela 1 – 3) prikazani su rezultati promjene L*, a* i b* vrijednosti uzoraka mesa svinja toplotno obrađenih suvim (pečenjemm) i vlažnim postupkom (kuvanjem) kod različitih temperatura u sredini uzorka.

Tabela 1. Promjena L vrijednosti uzoraka mesa svinja toplotno obrađenih suvim (pečenjem) i vlažnim postupkom (kuvanjem) kod različitih temperatura u sredini uzorka*

L*									
Toplotna obrada pečenjem					*Toplotna obrada kuvanjem*				
t_c ˚C	$\bar{X}$	Sd	Se	Sv	$\bar{X}$	Sd	Se	Sv	*P- vrije.*
51	63,97[a]	2,47	1,51	6,88	71,26[a]	1,21	0,44	0,58	0,00705**
61	68,39[b]	0,98	0,50	0,76	72,87[a]	1,27	0,71	1,52	0,00740**
71	64,89[c]	1,63	0,86	2,24	72,47[a]	0,64	0,34	0,36	0,00116**
81	61,83[d]	0,53	0,26	0,20	71,36[a]	0,81	0,48	0,69	0,00006***
91	47,9[e]	1,28	0,69	1,45	72,07[a]	0,31	0,17	0,09	0,00005***
100	38,48[f]	2,13	3,14	2,96	68,25[b]	0,26	0,15	0,07	0,00054***
P- vrije.	<0,001				<0,05				

t_c ˚C – Temperatura u centru uzorka mesa svinja; *P<0,05; **P<0,01; ***P<0,001

Tabela 2. Promjena a vrijednosti uzoraka mesa svinja toplotno obrađenih suvim (pečenjem) i vlažnim postupkom (kuvanjem) kod različitih temperatura u sredini uzorka*

a*									
Toplotna obrada pečenjem					*Toplotna obrada kuvanjem*				
t_c ˚C	$\bar{X}$	Sd	Se	Sv	$\bar{X}$	Sd	Se	Sv	*P- vrije.*
51	5,87[a]	0,85	0,49	0,72	5,84[a]	0,25	0,11	0,04	0,90614
61	9,28[b]	1,13	0,65	1,27	4,73[a]	0,77	0,47	0,66	0,00485**
71	10,16[b]	0,87	0,48	0,70	4,42[a]	0,41	0,23	0,16	0,00043***
81	11,84[b]	0,37	0,19	0,11	4,28[a]	0,39	0,22	0,15	0,00001***
91	13,15[b]	0,81	0,46	0,64	4,19[a]	0,46	0,28	0,23	0,00007***
100	19,33[c]	0,92	0,54	0,88	3,88[a]	0,19	0,11	0,03	0,00009***
P- vrije.	<0,001				<0,001				

t_c ˚C – Temperatura u centru uzorka mesa svinja; *P<0,05; **P<0,01; ***P<0,001

Tabela 3. Promjena b vrijednosti uzoraka mesa svinja toplotno obrađenih suvim (pečenjem) i vlažnim postupkom (kuvanjem) kod različitih temperatura u sredini uzorka*

b*									
Toplotna obrada pečenjem					*Toplotna obrada kuvanjem*				
t_c ˚C	$\bar{X}$	Sd	Se	Sv	$\bar{X}$	Sd	Se	Sv	*P- vrije.*
51	12,84[a]	0,34	0,48	0,70	11,15[a]	0,29	0,14	0,06	0,0291*
61	13,65[a]	0,87	0,65	1,27	11,29[a]	1,04	0,47	0,66	0,0411*
71	13,89[a]	0,59	0,50	0,76	11,73[a]	0,27	0,23	0,16	0,0176*
81	13,79[a]	0,59	0,21	0,13	12,47[a]	0,61	0,22	0,15	0,0131*
91	17,83[b]	0,67	0,46	0,65	12,69[a]	0,21	0,29	0,25	0,0007***
100	21,88[c]	0,74	0,54	0,90	12,96[a]	0,32	0,10	0,03	0,0009***
P- vrije.	<0,001				<0,001				

t_c˚C – Temperatura u centru uzorka mesa svinja; *P<0,05; **P<0,01; ***P<0,001

Iz tabele 1 vidi se da sa povećanjem temperature toplotne obrade u centru uzorka opada intenzitet bijele boje uzorka. Opadanje intenziteta bijele boje kod uzoraka obrađenih toplotnom obradom pečenjem pri povećanju temperature u centru uzorka u rasponu temperatura od 51˚C do 100˚C statistički je značajno veće (P<0,001), od intenziteta opadanja bijele boje kod toplotne obrade kuvanjem (P<0,05).

Iz tabele 2 jasno se vidi da sa povećanjem temperature toplotne obrade u centru uzorka kod toplotne obrade pečenjem dolazi do statistički značajnog povećanja (P<0,001) srednje vrijednosti parametra a*, a kod toplotne obrade kuvanjem dolazi do statistički značajnog smanjenja (P<0,001) srednje vrijednosti parametra a*.

Za razliku od parametra a* sa povećanjem temperature toplotne obrade u centru uzorka srednja vrijednost parametra b* se statistički značajno povećava (P<0,001) za uzorke obrađene toplotnom obradom pečenjem u intervalu od (12,84±0,34) do (21,88±0,74), a toplotnom obradom kuvanjem od (11,15±0,29) do (12,96±0,32) (tabela 3). Promjena režima toplotne obrade statistički značajno utiče na veličinu srednje vrijednosti parametra b* u cijelom posmatranom temperaturnom intervalu i to na način da je intenzitet promjene statistički značajno veći kod uzoraka obrađenih toplotnom obradom pečenjem nego kod uzoraka obrađenih toplotnom obradom kuvanjem. Za temperaturni interval od 51˚C do 81˚C ova razlika je izražena za statističku značajnost (P<0,05), a na 91˚C i 100˚C (P<0,001).

Nicola, (2006); Aalhus i sar., (2009); Toldrá, (2010) navode da sa povećanjem temperature toplotne obrade dolazi do promijena na mioglobinu i denaturacije mioglobina. Kao rezultat ovih promijena dolazi do promijena boje tokom toplotne obrade u spektru od svijetlocrvene do braon u zavisnosti od režima toplotne obrade, brzine obrade i visine temperature tokom toplotne obrade.

Rezultati mjerenja L*, a* i b* vrijednosti uzoraka mesa svinja toplotno obrađenih suvim (pečenjem) i vlažnim postupkom (kuvanjem) kod različitih temperatura u sredini uzorka u intervalu od 51˚C do 100˚C u skladu su sa prethodnim ispitivanjima Nicola, (2006); Aalhus i sar., (2009) promjene boje tokom toplotne obrade.

U narednim tabelama (tabela 4-7) prikazani su rezultati za srednje vrijednosti senzorne ocjene kvaliteta mesa svinja obrađenog sa oba režima toplotne obrade i to za nježnost, sočnost, količinu vezivnog tkiva i aromu.

Tabela 4. Promjena nježnosti uzoraka mesa svinja toplotno obrađenih suvim (pečenjem) i vlažnim postupkom (kuvanjem) kod različitih temperatura u sredini uzorka

NJEŽNOST									
Toplotna obrada pečenjem					*Toplotna obrada kuvanjem*				
t_c ˚C	$\bar{X}$	Sd	Se	Sv	$\bar{X}$	Sd	Se	Sv	*P- vrije.*
51	3,5^{a}	0,23	0,12	0,04	4,5^{a}	0,42	0,19	0,10	0,0112*
61	4,5^{a}	0,51	0,24	0,18	6,1^{b}	0,73	0,34	0,34	0,0188*
71	7,2^{b}	0,73	0,42	0,54	7,3^{b}	1,21	0,66	1,33	0,9054
81	5,0^{c}	0,76	0,41	0,52	5,3^{c}	0,37	0,28	0,24	0,6733
91	3,1^{d}	0,37	0,23	0,16	4,4^{c}	0,12	0,06	0,01	0,0054**
100	1,5^{e}	0,24	0,13	0,05	3,4^{c}	0,19	0,10	0,03	0,0004***
P- vrije.	<0,001				<0,001				

t_c ˚C – Temperatura u centru uzorka mesa svinja; *P<0,05; **P<0,01; ***P<0,001

Tabela 5. Promjena sočnosti uzoraka mesa svinja toplotno obrađenih suvim (pečenjem) i vlažnim postupkom (kuvanjem) kod različitih temperatura u sredini uzorka

SOČNOST									
Toplotna obrada pečenjem					*Toplotna obrada kuvanjem*				
t_c ˚C	$\bar{X}$	Sd	Se	Sv	$\bar{X}$	Sd	Se	Sv	*P- vrije.*
51	3,9^{a}	0,41	0,23	0,16	4,9^{a}	0,19	0,10	0,03	0,0185*
61	5,2^{b}	0,57	0,23	0,16	6,0^{b}	0,89	0,10	0,03	0,0185*
71	7,0^{c}	0,54	0,31	0,29	7,2^{c}	0,94	0,46	0,64	0,7884
81	3,5^{d}	0,88	0,47	0,68	5,2^{d}	0,53	0,30	0,28	0,0428*
91	2,7^{d}	0,48	0,22	0,15	4,1^{d}	0,31	0,20	0,13	0,0131*
100	1,4^{e}	0,32	0,15	0,07	2,6^{e}	0,38	0,21	0,14	0,0123*
P- vrije.	<0,001				<0,001				

t_c ˚C – Temperatura u centru uzorka mesa svinja; *P<0,05; **P<0,01; ***P<0,001

Tabela 6. Promjena količine vezivnog tkiva u uzorcima mesa svinja toplotno obrađenih suvim (pečenjemm) i vlažnim postupkom (kuvanjem) kod različitih temperatura u sredini uzorka

KOLIČINA VEZIVNOG TKIVA									
Toplotna obrada pečenjem					*Toplotna obrada kuvanjem*				
t_c ˚C	$\bar{X}$	Sd	Se	Sv	$\bar{X}$	Sd	Se	Sv	*P- vrije.*
51	1,8[a]	0,99	0,52	0,81	2,3[a]	0,81	0,46	0,64	0,4984
61	2,7[a]	0,86	0,45	0,63	3,4[a]	0,49	0,27	0,22	0,2808
71	4,5[b]	0,93	0,53	0,86	5,2[b]	0,93	0,51	0,81	0,3938
81	4,5[b]	0,22	0,13	0,05	4,2[b]	0,72	0,44	0,58	0,5301
91	5,9[c]	0,41	0,23	0,16	6,7[c]	0,41	0,23	0,16	0,0470*
100	2,7[d]	0,63	0,36	0,39	4,1[d]	0,26	0,15	0,06	0,0236*
P- vrije.	<0,001				<0,001				

t_c ˚C – Temperatura u centru uzorka mesa svinja; *P<0,05; **P<0,01; ***P<0,001

Tabela 7. Promjene arome za uzorake mesa svinja toplotno obrađenih suvim (pečenjem) i vlažnim postupkom (kuvanjem) kod različitih temperatura u sredini uzorka

AROMA									
Toplotna obrada pečenjem					*Toplotna obrada kuvanjem*				
t_c ˚C	$\bar{X}$	Sd	Se	Sv	$\bar{X}$	Sd	Se	Sv	*P- vrije.*
51	4,5[a]	0,12	0,07	0,01	3,9[a]	0,71	0,40	0,49	0,2172
61	4,0[a]	0,53	0,30	0,28	5,8[b]	0,57	0,26	0,20	0,0107*
71	7,5[b]	0,69	0,37	0,42	6,0[c]	0,86	0,46	0,65	0,0470*
81	5,9[c]	0,76	0,17	0,09	4,7[d]	0,26	0,15	0,06	0,0052**
91	3,0[d]	0,38	0,15	0,06	4,0[d]	0,33	0,17	0,08	0,0113*
100	2,8[e]	0,27	0,12	0,04	2,0[e]	0,51	0,25	0,19	0,0628
P- vrije.	<0,001				<0,001				

t_c ˚C – Temperatura u centru uzorka mesa svinja; *P<0,05; **P<0,01; ***P<0,001

Kao što se iz prethodnih tabela može vidjeti najbolje ocjene senzornih parametara ocjenjivači su dali uzorcima u rasponu temperatura od 61˚C do 81˚C. Dok su najbolje ocjene dobili uzorci obrađivani na temperaturi od 71˚C u centru uzorka mesa. Svi ocjenjivani parametri se statistički značajno razlikuju sa povećanjem temperature u centru uzorka (P<0,001) i to tako da srednja vrijednost ocijena uglavnom raste do oko 71˚C, a zatim pada sa porastom temperature toplotne obrade u centru uzorka. Sem arome (intenzitet) svi ocjenjivani parametri imaju statistički značajno veću srednju vrijednost (P<0,05) za uzorke obrađene toplotnom obradom kuvanjem u cijelom posmatranom temperaturnom intervalu od 51˚C do 100˚C izuzev temperature od 71˚C na kojoj nije bilo statistički značajne razlike (P>0,05) u visini srednje vrijednosti ocjene za oba režima toplotne obrade.

Što se tiče arome, u cijelom posmatranom temperaturnom intervalu, date su statistički značajno veće ocjene ($P<0,05$) za uzorke obrađene toplotnom obradom pečenjem u odnosu na uzorke mesa obrađene toplotnom obradom kuvanjem.

Ovakvi rezultati senzorne analize su u saglasnosti sa preporukom *American Meat Science Association (Research Guidlenes, 1995),* po kojoj toplotna obrada mesa je završena postizanjem temperature u centru uzorka od minimum 71°. Na ovaj način smatra se da je uzorak mikrobiološki ispravan nakon toplotne obrade.

ZAKLJUČAK

1. Provedena je suva toplotna obrada pečenjem i vlažna toplotna obrada kuvanjem uzoraka mesa svinja. Uzorci su obrađeni do postizanja zadate temperature u centru uzorka i to 51˚C, 61˚C, 71˚C, 81˚C, 91˚C i 100˚C. Toplotna obrada pečenjem provedena je u peći na okolnoj temperaturi u prosjeku od (163 ± 2˚C), a kuvanjem na (100 ± 1˚C).

2. Mjerenje boje je pokazalo statistički značajno ($P<0,05$) intenzivniji razvoj boje kod uzoraka obrađenih toplotnom obradom pečenjem, nego kod uzoraka obrađenih toplotnom obradom kuvanjem, što je pogotovo izraženo na višim temperaturama.

3. Senzorna analiza pokazala je da najbolje ocjene dobijaju uzorci toplotno obrađeni u rasponu temperatura od 61˚C do 81˚C, s tim da su uzorci obrađeni na 71˚C dobili najbolju ocjenu u prosjeku iznad 7. Ispod ovog intervala uzorci nisu dovoljno ravnomjerno pečeni ili kuvani po poprečnom presjeku, bez zadovoljavajuće arome i sočnosti. Iznad ovog intervala uzorci su pak bili suvi i tvrdi.

Zahvalnost

Rad je zasnovan na istraživanju dobijenom tokom naučno-istraživačkog projekta pod nazivom "Uticaj temperature toplotne obrade na strukturu proteina i svojstva mesa svinja". Projekat je finansiran od Ministarstva nauke i tehnologije Republike Srpske, a na osnovu ugovora br 19/06-20/961-230/10.

LITERATURA

[1] Aalhus J., Juárez M., Aldai N., Uttaro B., Dugan M. 2009. Agriculture and Agri-Food Canada, Meat preparation and eating quality, *ICoMST*., 1058-1063.

[2] American Meat Science Association, 1995. Research Guidlenes.

[3] AOAC. 1999. Official Methods of Analysis of AOAC INTERNATIONAL 16th

[4] Birch G.G., Karim R. and Lopez A. 1994. Novel aspects of structure– activity relationships in sweet taste chemoreception. Food Qual. Pref., 5,87– 93.

[5] Birch G.G., Karim R., Chavez A.L. and Morini G. 1993. Sweetness, structure and specific volume. Elsevier Science Publishers, London, pp. 129–139.

[6] Farmer L., Kennedy J., Hagan T. 2009. Agri-Food and Biosciences Institute, Newforge Lane, Belfast BT9 5PX, United Kingdom. Meat preparation and eating quality. *ICoMST*. ,1058-1063.

[7] Gatellier P., Kondjoyan A., Portanguen S., Grève E., Yoon K. and Santé-Lhoutellier V. 2009. Determination of aromatic amino acid content in cooked meat by derivative spectrophotometry: Implication in nutritional quality of meat. Food Chemistry, 114(3), 1074–1078.

[8] Girnth-Diamba Claudia. 2007. How changes in protein structure cause meat to change colour when it is cooked. NCBE, University of Reading.

[9] Godsell D. 2000. Protein Data Bank Molecule of the month, January: Myoglobin. http://www.rcsb.org/pdbstatic/education_discussion/molecule_of_the_month/download/Myoglobin.pdf.

[10] Grujić R., Miletić I. 2006. Nauka o ishrani čovjeka, Tehnološki fakultet, Banja Luka.

[11] Koutsidis G., Elmore J. S., Oruna-Concha M. J., Campo M. M., Wood J. D. and Mottram D. S. 2008. Watersoluble precursors of beef flavour: I. Effect of diet and breed. Meat Science, 79 (1), 124-130.

[12] Kovačević D. D. 2001. Kemija i tehnologija mesa i ribe, Prehrambeno tehnološki fakultet, Osijek.

[13] Mancini R.A., Hunt M.C. 2005, Current research in meat color. Meat Science, 71, 100-121.

[14] Medarević M., Bereta M., 2009. Arome mesa i produkata od mesa, Tehnologija hrane, Novi Sad.

[15] Meinert L., Andersen L. T., Bredie W. L. P., Bjergegaard C. and Aaslyng M. D. 2007. Chemical and sensory characterisation of pan-fried pork flavour: Interactions between raw meat quality, ageing and frying temperature. Meat Science, 75 (2), 229-242.

[16] Meinert L., Tikk K., Tikk M., Brockhoff P. B., Bredie W. L. P., Bjergegaard C. and Aaslyng M. D. 2009. Flavour development in pork. Influence of flavour precursor concentrations in longissimus dorsi from pigs with different raw meat qualities. Meat Science, 81 (1), 255-262.

[17] Nicola J. 2006. Does It Look Cooked? A Review of Factors That Influence Cooked Meat Color. Journal of Food Science, 71, 4, 31-40.

[18] Qiao J., Wang N., Ngadi M.O., Gunenc A., Monroy M., Garie´py C., Prasher S.O. 2006. Prediction of drip-loss, pH, and color for pork using a hyperspectral imaging technique.

[19] Rede R., Petrović Lj.1997. Uzgoj svinja i meso, Tehnološki fakultet, Novi Sad.

[20] Toldrá F. 2010. Handbook of Meat Processing, A John Wiley and Sons, Inc., Publication New York.

[21] Vuković K. I. 2006. Priručnik za rad u klanici živine, Veterinarska komora Srbije, Beograd.

DOI: 10.7251/JEPMSR1305099G
UDK: 636.4:637.5
Scientific paper

INFLUENCE OF TEMPERATURE AND DIFFERENT METHODS OF THERMAL PROCESSING TO COLOR CHANGES AND SENSORY CHARACTERISTICS OF PORK MEAT

Radoslav Grujić[1], Dragan Vujadinović[1], Vladimir Tomović[2]
grujicr@blic.net

[1]*University of East Sarajevo, Faculty of Technology, 75400 Zvornik, Republic of Srpska, B&H*
[2]*University of Novi Sad, Faculty of Technology, 21000 Novi Sad, Serbia*

Abstract

Meat is very important ingredients in the human diet, so it is a source of easily digestible, biological and energy valuable components. Therefore, this paper investigate the influence of temperature in the temperature range from 51°C to 100°C and different methods of thermal processing, thermal treatment by cooking and roasting, to change the color and sensory characteristics of pork meat. As parameters to change the color on the surface of the treated samples, were measured L a* and b* value in CIE L*a*b* system. Sensory properties were evaluated juiciness, tenderness, amount of connective tissue and aroma. This research showed that thermal treatment of roasting has a more intense effect on the change of parameters L* a* and b*, while cooking thermal treatment more intensive affects the change of sensory qualities.*

Key words*: pork meat, meat color, thermal treatment of meat, sensory properties of meat*

DOI: 10.7251/JEPMSR1305113D
UDK: 663. 93:658. 562
Naučni rad

KVALITET CRNE KAFE KOJA SE PRIPREMA I KONZUMIRA NA TRADICIONALAN NAČIN

bodzakovic@yahoo.com

Natalija Džinić[1], Marija Jokanović[1], Božana Odžaković[2], Slavica Grujić[2]

[1]*Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, 21000 Novi Sad, Srbija*
[2]*Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, 78000 Banja Luka, Republika Srpska, BiH*

Izvod

Kafa spada u najpopularnije napitke širom svijeta. Na našim prostorima karakteristično je konzumiranje crne kafe, koja se priprema na tradicionalan način. Očekivanja potrošača u pogledu kvaliteta i senzornih svojstava napitaka mogu značajno uticati na prihvatljivost kafe. Cilj ovog rada je da se ispita kvalitet pržene mljevene kafe koja se nudi na tržištu (kao pojedinačne sorte i komercijalne mješavine kafe) i koristi za pripremu napitka crne kafe na tradicionalan način. U cilju definisanja kvaliteta ovih proizvoda ispitan je osnovni hemijski sastav uzoraka pržene kafe i definsan je stepen prženja kafe na osnovu vrijednosti parametra boje mjerenih instrumentalno. Senzornom analizom je ispitan izgled, ukus, aroma i punoća ukusa napitaka pripremljenih od uzoraka kafe. Na osnovu rezultata ispitivanja hemijskog sastava uzoraka kafe, ustanovljeno je da kvalitet proizvoda usaglašen sa propisanim. Instrumentalnim mjerenjem boje utvrđeno je da su ispitivani uzorci kafe tamno i srednje prženi. Uzorci su dobili relativno visoke ocjene za odabrana senzorna svojstava, u zavisnosti od uslova prženja i kavaliteta sirovine. Boja napitaka crne kafe je bila svijetla ili karakteristična, ukus izražen ili karakterističan, aroma karakterističana, izrazita ili jako izražena i punoća ukusa izražena. Napitak treba imati prepoznatljivu punoću ukusa i prijatnu aromu. Rezultati senzorne analize ispitivanih uzoraka kafe su pokazali da kvalitet napitka crne kafe zavisi od stepena prženja, vrste i sorte kafe. Na osnovu rezultata dobivenih ispitivanjem kvaliteta komercijalnih uzoraka kafe može se zaključiti da se očekivani kvalitet napitka crne kafe specifičnih i prijatnih senzornih svojstava i sastava, može dobiti pravilnim izborom vrste i sorte kafe, njihovog odnosa u mješavini i kontinuiranom kontrolom pocesa prženja i kvaliteta proizvoda.

***Ključne riječi**: crna kafa, kvalitet, senzorna analiza*

UVOD

Kafa je najpopularniji napitak na svijetu zbog svog psihološkog efekta i specifične arome i ukusa [1, 2]. Ono što potrošači prepoznaju kao „kafu“ je napitak pripremljen kuvanjem prženog, mljevenog zrna kafe. Iako u prirodi postoji mnoštvo različitih vrsta kafe, dvije kultivisane vrste kafe Coffea Arabica i *Coffea Robusta* zauzimaju najvažnije mjesto u svjetskoj proizvodnji i trgovačkom prometu. Arabika je veoma kvalitetna kafa, izvrsnih svojstava [3], na nju otpada 75-80% ukupne svjetske proizvodnje. Kod nas, kao i u svijetu, najpoznatije vrste arabike su "minas" i "santos", što su imena izvedena iz oblasti Brazila u kojima se one uzgajaju. Usjevi Robuste su otporniji na bolesti, ali ukus kafe je manje cijenjen od ukusa Arabike. Mješanjem dvije ili više vrsta kafa dobija se napitak prijatnog ukusa i arome [4, 5].

Na našim prostorima postoji duga tradicija pripreme i konzumiranja napitka kafe pod nazivom crna kafa. Za pripremu napitka se koristi kafa čiji se proces prženja i mljevenja obavlja u pržionicama kafe različitog kapaciteta. Komercijalno dostupne vrste kafa, kako na svijetskom tako i na našem tržištu, su najčešće *Coffea Arabica* i *Coffea Robusta.* Napitak kafe se najčešće priprema od prženih i mljevenih zrna jedne ili druge vrste ili njihovih mješavina [5, 6]. Crna kafa se u domaćinstvima tradicionalno priprema dodavanjem pržene, mljevene kafe u tek ključalu vodu. Voda sa kafom se zatim vrati na zagrijanu površinu, diže se obilna pjena, a mljevena kafa pri tome potone na dno posude. Da bi plemenita svojstva kafe došla do punog izražaja, kafa se ostavi kratko vrijeme da se formira talog od čestica mljevene kafe u napitku, nakon čega se sipa u šolju [7]. S obzirom na veliku potrošnju crne kafe i pored brojnih drugih vrsta koje se nude na tržištu (instant kafa, espresso, filter kafa), potrebno je ispitati kvalitet pržene i mljevene kafe od koje se ovaj napitak priprema, kao i kvalitet tradicionalno pripremljenog napitka.

Kvalitet pržene kafe definisan je Pravilnikom o kafi, proizvodima od kafe, surogatima i proizvodima od surogata iz 2011. godine [8]. Kvalitet kafe zavisi od brojnih faktora: načina uzgoja kafe, hemijskog sastava sirovog i prženog zrna kafe, metoda i uslova prerade sirovog zrna nakon berbe (sušenje, skladištenje, prženje i mljevenje), kao i od pripreme pržene kafe i njenog sastava kao gotovog proizvoda [9]. Kvalitet napitka kafe je usko povezan sa hemijskim sastavom pržene kafe, a zavisi od hemijskog sastava sirovih zrna kafe [10]. Loša hemijska stabilnost odgovorna je za nizak senzorni kvalitet proizvoda. Kvalitet kafe se definiše preko ukupnih karakteristika suštinskih komponenti zrna, koje određuju stepen prihvatljivosti proizvoda u okviru definisane skale uspostavljene od strane potrošača. Ukus i miris kafe uslovljeni su kompleksnom mješavinom komponenata od kojih se mnoge formiraju tokom prženja zrna, međutim uticaj pojedinačnih komponenti u sirovom zrnu na kvalitet proizvoda – napitka, veoma je teško uspostaviti.

Među najznačajnijim kriterijumima kvaliteta napitka kafe su aroma i ukus, odnosno senzorni pokazatelji kvaliteta pripremljenog napitka. Prvi gutljaj kafe treba da ostavi prijatan utisak dobro izbalansiranog ukusa skoncentrisanog oko gorčine i kiselosti koje karakterišu ovaj proizvod [11]. Za pržionice kafe veoma je važno da provjere stepen prženja zrna kafe jer on strogo utiče na ukus, kiselost, punoću ukusa, aromu i miris proizvoda. Stepen prženja se u svakoj zemlji određuje na osnovu zahtjeva potrošača [2]. Jedan od načina određivanja stepena prženja je na osnovu izmjerenih vrijednosti boje kafe koja se formira u vremensko-temperaturno zavisnom procesu prženja. Pržena kafa se u literaturi opisuje i predstavlja kao svijetao, srednji ili tamni stepen prženja u zavisnosti od njene boje [12].

Cilj ovog rada je da se ispita osnovni hemijski sastav pržene mljevene kafe koja se nudi na tržištu (kao pojedinačne sorte i komercijalne mješavine kafe) i koristi za pripremu napitka crna kafa na tradicionalan način. S obzirom da hemijski sastav pržene kafe utiče na senzorni kvalitet kafe kao napitka, za definisanje ukupnog kvaliteta ispitivanih uzoraka kafe potrebno je ocjeniti i senzorna svojstva napitaka pripremljenih od komercijalnih mješavina. Za definisanje ukupnog kvaliteta proizvoda potrebno je identifikovati stepen prženja kafe.

MATERIJALI I METODE RADA

U ovom radu su obavljena ispitivanja na uzorcima dvije pojedinačne Minas sorte (Minas 1 i Minas 2) i dvije komercijalne mješavine (Komercijalna mješavina 1 i Komercijalna mješavina 2). Ispitivanja su vršena u laboratorijama Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, na uzorcima nabavljenim iz maloprodaje. Ispitivanja su obuhvatala utvrđivanje osnovnog hemijskog sastava i boje pržene kafe, kao i senzornu analizu napitka kafe pripremljenog standardnim postupkom.

Sadržaj vode je određen osnovnom referentnom metodom JUS ISO 1447 (2004) [13]. Princip određivanja ovom metodom sastoji se u sušenju dijela uzorka za ispitivanje do konstantne mase na 103±2°C. Sadržaj vode u uzorku izražen je u %.

Sadržaj ukupnog pepela u uzorku, određuje se sušenjem, ugljenisanjem i zatim žarenjem na 580°C uzorka do konstantne mase [14]. Sadržaj ukupnog pepela u uzorku izražen je u %.

Sadržaj azota određen je referentnom metodom JUS ISO 937 (1991) [15]. Sadržaj azota određen je u Kjeldahl digesticionom sistemu. Sadržaj proteina u uzorku izračunat je prema sledećem obrascu [14]: Sadržaj proteina (%) = N (%) × 6,25.

Princip određivanja titracione kiselosti kafe, sastoji se u rastvaranju 10g uzorka u 75ml 80% etanola tokom 16 sati. Nakon filtriranja uzorka uzima se alikvot (10ml) i titriše rastvorom natrijum-hidroksida, uz prisustvo fenolftaleina kao indikatora, do promjene boje.

Količina natrijum-hidroksida utrošenog za neutralizaciju, koristi se za izračunavanje titracione kiselosti [16]. Sadržaj titracione kiselosti u uzorku izražen je u ml (0.1 mol) NaOH /100g.

Kiselost kafe, izražena preko pH vrijednosti, određuje se iz ekstrakta koji se priprema rastvaranjem 3g uzorka mljevene kafe u 50ml vruće vode. Kada se ekstrakt ohladi do sobne temperature, mjeri se pH vrijednost, upotrebom pH metra [16].

Svi ispitani parametri kvaliteta su prikazani kao srednja vrijednost tri mjerenja. Boja je određena upotrebom hromametra MINOLTA, tip CP 410 (Japan). Hromametar je opremljen sa standardnim izvorom svjetlosti D_{65} (10^o ugao standardnog posmatrača). Karakteristike boje su iskazane u *CIE L*a*b** sistemu. U *CIE L*a*b** sistemu boja se definiše preko psihometrijske svjetlosti (*L**) ili svjetloće boje, psihometrijskog tona (*a**) (udjela crvene boje - pozitivne vrijednosti i zelene - negativne vrijednosti) i psihometrijske hrome (*b**) (udjela žute boje - pozitivne vrijednosti i plave boje - negativne vrijednosti). Ugao h može se izraziti na sljedeći način [14, 17]:

$$hueangle(h°) = arctg\frac{b*}{a*}$$

Za senzornu analizu, napitak kafe pripremljen je rastvaranjem 7g mljevene kafe u 100 ml kipuće vode prema ISO 6668:2008 (E) [18]. Za senzornu analizu napitka tipa crna kafa, pripremljenog od ispitivanih uzoraka kafe, angažovan je panel od pet obučenih ocjenjivača. Ocjenjivanje je izvršeno komisijski, metodom bodovanja - analitičkim deskriptivnim testom, sa skalom od 0 do 5 bodova za ocjenu ukusa i punoće ukusa, od 0 do 7 bodova za ocjenjivanje arome, od 0 do 3 boda za ocjenu izgleda, prema Pravilniku o ocenjivanju kvaliteta kafe, kafi sličnih proizvoda i čajeva sa Novosadskog sajma [19]. Zbog potrebe za preciznijim ocjenjivanjem, uvedeni su polubodovi (0.5; 1.5; 2.5; 3.5; 4.5; 5.5; 6.5). Svako senzorno svojstvo se ocjenjuje prema osnovnim opisnim osobinama i vrednovanju:

Izgled:

- Pretamna (crna) boja 0 poena
- Tamnomrka boja 1 poen
- Svijetla 2 poena
- Karakteristična 3 poena

Ukus:

- Pokvaren (pljesniv, stran) 0 poena
- Slabo izražen 1 poen
- Nedovoljno izražen 2 poena
- Karakterističan 3 poena
- Izražen 4 poena
- Intenzivan 5 poena

Miris (aroma):

- Bez mirisa 0 poena
- Slabo izražen miris 1 poen
- Umjereno izražen 2 poena
- Dovoljno izražen 3 poena
- Karakterističan 4 poena
- Izrazit 5 poena
- Jako izražen 6 poena
- Intenzivan 7 poena

Punoća ukusa:

- Prazan utisak 0 poena
- Slabo izražena 1 poen
- Umjereno izražena 2 poena
- Karakteristična 3 poena
- Izražena 4 poena
- Intenzivna 5 poena

REZULTATI I DISKUSIJA

Tabela 1. Osnovni hemijski sastav ispitivanih uzoraka pržene mljevene kafe.

Parametri	Minas 1	Minas 2	Komercijalna mješavina 1	Komercijalna mješavina 2
Voda (%)	0.82	0.72	1.21	0.58
Ukupni pepeo (%)	4.92	4.66	4.64	4.10
Proteini (%)	15.68	15.62	15.85	15.48
Kiselost izražena preko pH	5.24	5.38	5.34	5.27
Titraciona kiselost (ml/100g)	152.7	81.9	128.54	158.08

U tabeli 1 prikazani su rezultati ispitivanja osnovnog hemijskog sastava pržene mljevene kafe sa tržišta, kao pojedinačnih sorti i komercijalnih mješavina kafe. Najveći prosječan sadržaj vode ustanovljen je u uzorku Komercijalna mješavina 1, dok je najmanji sadržaj vode bio u uzorku Komercijalna mješavina 2. Uzorci pojedinačnih sorti Minas 1 i 2 imaju pribižno jednak sadržaj vode. Dobijene vrijednosti za sadržaja vode u uzorcima ispitivanim u ovom radu su nešto manje od rezultata koje navode Franca i sar. [14] i Martins i sar. [20] za uzorke pržene kafe, koji imali prosječan sadržaj vode oko 1.5%, bez značajnih razlika između uzoraka različitog kvaliteta.

Sadržaj ukupnog pepela je kod ispitivanih uzoraka bio neujednačen (tabela 1), u rasponu vrijednosti 4.92 - 4.10 (srednja vrijednost iznosi 4.58%). Dobijeni rezultati odgovaraju sadržaju ukupnog pepela za zdrava zrna. Vasconcelos i sar. [21] iznose tvrdnju da je sadržaj pepela podatak koji može da posluži i za diferenciranje prženih zdravih od prženih defektnih zrna kafe i navode da je sadržaj ukupnog pepela niži u zdravim zrnima, i iznosi 4.4 - 4.7%, u zavisnosti od stepena prženja.

Rezultati dobiveni analizom sadržaja vode i ukupnog pepela u ispitanim uzorcima kafe su u saglasnosti sa zahtjevima Pravilnika o kafi, proizvodima od kafe, surogatima i proizvodima od surogata [8], koji propisuje da pržena kafa koja se stavlja u promet mora imati manje od 5% (m/m) vlage i manje od 6% ukupnog pepela.

Proteini igraju ključnu ulogu u formiranju mirisa i melanoidina u zrnu kafe, kao i u toku obrade zrna, zbog velike reaktivnosti amino, tiol i metiltio grupe i zbog većeg sadržaja proteina u odnosu na slobodne aminokiseline [22]. Sadržaj proteina u ispitivanim uzorcima kafe bio je relativno ujednačen, najniži u uzorku Komercijalna mješavina 2 (15.48%), a najveći u uzorku Komercijalna mješavina 1 (15.85%). Obzirom da se prilikom prženja zrna kafe postižu visoke temperature, mogle bi se očekivati značajne promene u sadržaju proteina, međutim tokom procesa prženja dolazi i do formiranja isparljivih komponenti koje sadrže azot, pa se zbog toga sadržaj proteina neznatno mijenja. Prema navodima Franca i sar. [14] promjene sadržaja proteina u različitim uzorcima kafe koje su ispitivali bile su male (14.24-14.87%), najviši sadržaj proteina je bio u uzorcima najkvalitetnije kafe (14.87%), a najniži u uzorcima kafe najlošijeg kvaliteta. Do sličnih rezultata su došli Martins i sar. [20] i pokazali da se prosječne vrijednosti za sadržaj proteina u različitim uzorcima kafe kreću od 13.74% do 14.73%, a da se sadržaj proteina povećava sa povećanjem stepena prženja.

Kiselost je važna osobina kafe, ako je izražajnija, može uticati na negativnu reakciju potrošača u toku konzumiranju ovog napitka. Kiselost napitaka kafe, zajedno sa aromom i gorčinom kafe, predstavlja važan pokazatelj njenog senzornog kvaliteta [1]. Kiselost ispitivanih uzoraka kafe, izražena preko titracione kiselosti i vrijednosti pH prikazana je u tabeli 1. Vrijednosti pH kreću se od 5.24 u uzorku Minas 1 do 5.38 u uzorku Minas 2. Prosječna pH vrijednost uzoraka komercijalnog napitka kafe iznosi 5.27 [6]. Vrijednosti pH rastu sa povećanjem stepena prženja zrna kafe [21], što se pripisuje opadanju sadržaja hlorogenih kiselina. Rast vrijednosti pH može da promjeni stepen jonizacije hemijskih komponenti i može da poboljša ukus napitka [23].

Uslovi prženja i sorta kafe, kao i prerada sirovog zrna i njegova starost utiču na kiselost kafe. Sam sadržaj kiselina u kafi je važan za njenu kiselost [24]. Vrijednost titracione kiselosti je kod tri ispitivana uzoraka približno ujednačena, a izuzetak je uzorak Minas 2 je imao najnižu vrijednost titracionalne kiselosti (81.9 ml/100g). U visoko kvalitetnim zrnima Arabika kafe, prženim do svijetlog ili srednjeg stepena prženja, veliki uticaj na ukus ima kiselost koja je veoma izražena. Tamno pržena Arabika, s druge strane, pokazuje manju kiselost i pri tome gorčina postaje dominantan modalitet ukusa [24].

Činjenicu da uzorak sa najvećom titracionom vrijednošću kiselosti nema uvijek i najnižu pH vrijednost utvrdio je u svojim istraživanjima i Mazzafera [25] i zaključio da trendovi ova dva pokazatelja kiselosti uzoraka kafe nisu usklađeni.

Tabela 2. Pokazatelji boje ispitivanih uzoraka pržene mljevene kafe

Parametri	Minas 1	Minas 2	Komercijalna mješavina 1	Komercijalna mješavina 2
L^*	26.77	24.45	22.96	25.21
a^*	8.62	8.32	8.18	8.65
b^*	14.73	9.35	14.43	15.27
h	59.68	60.64	60.47	60.39

U tabeli 2 prikazani su rezulatati određivanja boje ispitivanih uzoraka pržene mljevene kafe. Srednje vrijednosti za parametar svjetloće boje L^* (u *CIE* $L^*a^*b^*$ sistemu) izmjerene kod uzoraka pržene kafe, kretale su se u intervalu od 22.96 (Komercijalna mješavina 1) do 26.77 (Komercijalna mješavina 2), respektivno. L^* vrijednost je pokazatelj svjetloće boje i kreće se od 0 za crnu boju do 100 za bijelu boju, što znači da manje vrijednosti parametra L^* imaju tamniji uzoci, a nastaje kao rezultat kompleksnih pirolitičkih promjena izazvanih djelovanjem povišenih temperatura. Mendes i sar. [26] ustanovili su da se L^* vrijednost linearno smanjuje sa povećanjem temperature i vremena prženja. Prema navodima Pittia i sar. [27], za srednje prženo zrno kafe L^* vrijednost je 26.0, a za tamno prženo zrno kafe 24.3. Sacchetti i sar. [17] su stepen prženja odredili na osnovu izmjerenih L^* vrijednosti i to: $L^*>35$ za svijetlo prženje, $25<L^*<35$ za srednje prženje i $L^*<25$ za tamno prženje. Do sličnog zaključka su došli Franca i sar. [12], L^* vrijednost za srednje prženu kafu se kreće od 25 do 27, a za tamno prženu od 23 do 24. Poredeći ove sa dobijenim rezultatima za ispitivane uzorke kafe, može se zaključiti da su uzorci Minas 2 i Komercijalna mješavina 1 tamno prženi, a uzorci Minas 1 i Komercijalna mješavina 2 srednje prženi. Kriterijumi autora Gonzalez-Rios i sar. [28] za stepen prženja kafe izražen preko L^* vrednosti su nešto drugačiji od kriterijuma Pittia i sar. [27] i iznose 28.5; 25.6 i 22.6 za uzorke pržene svetlo, srednje i tamno, redom. Vrijednosti parametara boje a^* (udjela crvene boje u ukupnoj boji) i b^* (udjela žute boje u ukupnoj boji) izmjerene za analizirane uzorke kafe su niže kod uzorka Minas 2 (a^*=8.32, b^*=9.35) i uzorka Komercijalna mješavina 1 (a^*=8.18, b^*=14.43) koji su okarakterisani kao tamno prženi u odnosu na uzorak Minas 1 (a^*=8.62, b^*=14.73) i uzorak Komercijalne mješavine 2 (a^*=8.65, b^*=15.27) koji su okarakterisani kao srednje prženi. Vrednosti a^* i b^*, kao pokazatelji hromatičnosti opadaju sa povećanjem stepena prženja [27]. Izmjerene CIE L^* i b^* vrijednosti opadaju eksponencijalno sa vremenom prženja, dok se vrijednost a^* povećava i dostiže svoj maksimum, a zatim opada sa

vremenom prženja [29]. Prema rezultatima Pittia i sar. [27] vrednost *a** se mijenja od 10.8 za slabo prženu, preko 8.8 za srednje, do 6.5 za tamno prženu kafu.

Jedan od najvažnijih kriterijuma za ocjenu kvaliteta kafe je senzorna analiza napitka pripremljenog od prženog i mljevenog zrna kafe. Kafa kao napitak ima kompleksan senzorni kvalitet, a posebno aromu i ukus, koji za potrošače kao krajnje korisnike, predstavljaju najvažnije parametre za ocjenu kvaliteta i prihvatljivosti kafe. U tabeli 3 prikazane su ocjene senzornog kvaliteta napitka pripremljenih od pržene i mljevene kafe sorte Minas i komercijalnih mješavina kafe.

Tabela 3. Senzorne ocjene napitaka kafe pripremljenih od ispitivanih uzoraka pržene mljevene kafe

Senzorna svojstva	Max. ocjena	Minas 1	Minas 2	Komercijalna mješavina 1	Komercijalna mješavina 2
Izgled	3	3	2.5	2.7	2.5
Ukus	5	4	4	4	3.6
Aroma	7	6	4.9	5.7	5.5
Punoća	5	4	4	4	4
Ukupna ocjena		17	15.4	16.4	15.6
Ponderisana ukupna ocjena		4.3	3.85	4.1	3.9

Boja napitka kafe predstavlja značajan pokazatelj izgleda i utiska o kvalitetu napitka, zbog velikog uticaja na prihvatljivost kafe, kao što je slučaj i kod drugih prehrambenih proizvoda. Karakterističan ukus, miris i boja kafe nastaju kao rezultat prisustva kombinacije hemijskih jedinjenja formiranih u reakcijama koje se odvijaju u toku prženja. U porcesu prženja kafe, boja zrna se postepeno mijenja od zelene do smeđe, kao rezultat karamelizacije šećera i Maillard-ove reakcije [30]. Za napitak tipa crna kafa, suviše tamna i svijetla boja su neprihvatljive i vrednuju se ocjenom nižom od 3, koja se dodjeljuje za karateristčnu boju napitka. Boja (izgled) napitaka pripremljenog od uzorka kafe Minas 1, bila je karakteristična i ocjenjena je sa maksimalnom prosječnom ocjenom 3 (tabela 3). Boja napitaka pripremljenog od uzorka Komercijalna mješavina 1 ocjenjena je sa 2.7, dok je kod napitaka pripremljenih od uzorka Komercijalna mješavina 2 i Minas 2 prosječna ocjena izgleda boje bila neznatno niža (2.5). Sva tri uzorka su dobila relativno visoke ocjene, a boja napitka je bila na granici između svijetle i karakteristične.

Ukus je, zajedno sa mirisom, najvažniji pokazatelj kvaliteta napitka kafe [31, 32, 33]. Ukus napitaka pripremljenih od oba uzorka kafe sorte Minas, kao i ukus napitaka Komercijalna mješavina 1, bio je izražen (ocjena 4), a ukus napitka kafe uzorka Komercijalne mješavine 2, dobio je nešto nižeg nivoa kvaliteta (prosječna ocjena 3.6), na granici između karakterističnog i izraženog ukusa (tabela 3). Iako su za ukus ispitivanih uzoraka kafe dodijeljene relativno visoke ocjene, postoji mogućnost za poboljšanje kvaliteta proizvoda primjenom odgovarajućih postupaka, a u cilju dostizanja maksimalnog nivoa kvaliteta i inteziteta ukusa napitka kafe, značajnih za uspjeh proizvoda na tržištu i prihvatljivost od strane potrošača.

Miris, odnosno aroma napitka kafe je jedna od najcjenjenijih karakteristika kafe. Miris kafe se doživljava kao olfaktorni utisak izazvan nadražajem receptora slobodnim isparljivim mirisnim supstancama koje se oslobađaju iz pripremljenog toplog napitka kafe [34]. Prema upustvu za ocjenu, od svih analiziranih senzornih svojstava kafe, aromi se može dodjeliti najveći broj bodova, odnosno maksimalna ocjena kvaliteta iznosi 7. Karakterističan miris, odnosno aroma napitka tipa crna kafa igra važnu ulogu prilikom izbora pržene mljevene kafe za pripremu napitka. Aroma napitka pripremljenog od uzorka kafe Minas 1 ocjenjena je najvišom ocjenom (6), aroma napitaka pripremljenih od uzorka Komercijalne mješavine 1 dobila je nešto nižu prosječnu ocjenu (5.7), za napitak od Komercijalna mješavina 2 aroma je ocjenjena sa 5.5, dok je napitak pripremljen od uzorka kafe Minas 2 imao najslabiju od upoređivanih aroma i dobio najnižu ocjenu (4.9) za ovaj pokazatelj kvaliteta (tabela 3). Na osnovu ocjena arome dodjeljenih u toku senzorne analize napitaka od kafe, može se konstatovati da su je aroma bila između izrazitog i jako izraženog intenziteta, i da su ustanovljene razlike relativno male.

Punoća ukusa (*body)* kreće se u rasponu vrijednosti od tanke, preko lagane, do teške, a najbolje se može osjetiti kada se gutljaj napitka kafe kraće vrijeme zadrži na jeziku. Ustanovljeno je da je ovaj utisak povezan sa različitim mastima sadržanim u pripremljenom napitku. Srednje i tamno pržena kafa imaju intenzivnije izraženu (težu) punoću od svijetlo prženih kafa [35]. U ovom radu punoća ukusa je okarakterisana sledećim terminima: prazan utisak (ocjena 0), slabo izražena (ocjena 1), umjereno izražena, karakteristična i izražena (ocjene od 2 do 4), i intezivna za koju se dodjeljuje maksimalna ocjena (5) za punoću ukusa kao pokazatelj kvaliteta. Punoća ukusa napitaka svih ispitivanih uzoraka kafe pripremljenih od pojedinačnih sorti Minas kafe i komercijalnih mješavina, imaju izraženu punoću ukusa, vrednovanu ocjenom 4 (tabela 3).

Ukupna ocjena senzornog kvaliteta ispitivanog proizvoda predstavlja zbir ocjena dodjeljenih za ispitivana odabrana senzorna svojstava napitka pripremljenog od uzorka kafe. Na osnovu rezultata dobivenih analizom odabranih senzornih svojstava uzoraka kafe i upoređivanjem ukupnih ocjena može se konstatovati da su svi ispitivanih uzorci dobili relativno visoke ocjene. Napitak crne kafe pripremljen od uzorka Minas 1 (srednje pržen) izdvaja se kao najbolji, sa najvišom ukupnom ocjenom senzornog kvaliteta (17), a na drugom mjestu je napitak pripremljen od uzorka kafe Komercijalna mješavina 1 (tamno pržen) sa ukupnom ocjenom senzornog kvaliteta 16.4, kao što je prikazano u tabeli 3. Napici pripremljeni od uzoraka kafe Minas 2 (tamno pržen) i Komercijalna mješavina 2 (srednje pržen) imali su relativno ujednačene vrijednosti za ukupnu ocjenu senzornog kvaliteta, na osnovu kojih se mogu rangirati na treće mjesto, niže u odnosu na kvalitet druga dva uzoraka. Najveća razlika u kvalitetu ispitivanih uzoraka kafe može se povezati sa ocjenom arome pripremljenih napitaka od kafe. Poređenjem ocjena arome i ukusa dodjeljenih u toku senzorne analize (tabela 3) i analitički ustanovljenog prosječnog sadržaja proteina u ispitivanim uzorcima kafe (tabela 1), može se zaključiti da su uzorci kafe Minas 1 i Komercijalna mješavina 1 imali relativno veći sadržaj proteina i da su dobili veće ocjene za aromu i ukus, za razliku od uzoraka kafe Minas 2 i Komercijalna mješavina 2. Uzorak kafe Minas 2 je imao najniži sadržaj proteina (15.48%), a ocjenjen je kao uzorak najlošijeg senzornog kvaliteta, sa ukupnom ocjenom 15.4. Uzorak Komercijalna mješavina 1, sa najvišom ukupnom ocjenom senzornog kvaliteta 16.4, proizveden je od skladne kombinacije odabranih sorti kafe i njihovog međusobnog količinskog odnosa. Navike i želje potrošača da konzumiraju napitke od kafe specifičnih senzornih svojstava u različitim geografskim regionima formiraju se pod uticajem različitih faktora i prenose sa generacije na generaciju. Da bi kafa na određenom tržištu zadovoljila želje i očekivanja potrošača, potrebno je definisati parametre kvaliteta kafe za potrebe svakog ciljnog tržišta. U proizvodnji komercijanih mješavina kafe moraju se koristiti odabrane vrste i sorte kafe odgovarajućeg kvaliteta, odrediti parametri procesa prženja i mljevenja kafe, i na taj način obezbjediti standardan, ujednačen senzorni kvalitet napitaka izbalansiran prema identifikovanim zahtjevima ili očekivanjima potrošača. Tada se može očekivati odgovarajuća ekonomska dobit preduzeća.

ZAKLJUČAK

Kafa je napitak koji se konzumira širom svijeta i po potrošnji se nalazi odmah iza vode. Potrošači konzumiraju napitak kafe zbog njenog stimulativnog efekta na centralni nervni sistem, kao i zbog zadovoljstva koje pruža sklad specifične arome i ukusa. Crna kafa se na našim prostorima konzumira i priprema na tradicionalan način. Na osnovu rezultata ispitivanja hemijskog sastava uzoraka kafe, ustanovljeno je da kvalitet proizvoda usaglašen sa propisanim.

Na osnovu izmjerenih L* vrijednosti, kao jednog od parametara koji se koristi za definisanje stepena prženja kafe, ispitivani uzorci kafe su klasifikovani kao srednje i tamno prženi. Na osnovu rezultata hemijske i instrumentalne analize, utvrđeno je da stepen prženja utiče na pH vrijednost kafe, i da se ona povećava sa povećanjem stepena prženja kafe. Kod srednje prženih uzorka kafe pH je bio 5.24 i 5.27, a kod tamno prženih uzoraka 5.34 i 5.38. Napitak treba imati prepoznatljivu punoću ukusa i prijatnu aromu. Poređenjem rezultata hemijske i senzorne analize utvrđeno je da su uzoci kafe sa većim sadržajem proteina imali bolja senzorna svojstva kvaliteta. Najbolji kvalitet, deskriptivnom ocjenom odabranih senzornih svojstava, ustanovljen je za uzorke kafe Minas 1 (ukupna ocjena 17) i uzorke Komercijalna mješavina 1 (ukupna ocjena 16.4). Uzorak Minas 1 imao je karakterističnu boju, izražen ukusa, jako izraženu aromu i izraženu punoću ukusa. Na osnovu rezultata dobivenih ispitivanjem kvaliteta komercijalnih uzoraka kafe može se zaključiti da se očekivani kvalitet napitka crne kafe specifičnih i prijatnih senzornih svojstava i sastava, može dobiti pravilnim izborom vrste i sorte kafe, njihovog odnosa u mješavini i kontinuiranom kontrolom pocesa prženja i kvaliteta proizvoda.

LITERATURA

[1] Nicoli M.C., Anese M., Manzocco L., Lerici C.R.: Antioxidant Properties of Coffee Brews in Relation to the Roasting Degree. Lebensm.-Wiss. u.-Technol. 1997, 30, 292–297

[2] Montilla A., Ruiz-Matute A.I., Sanz M.L., Martinez-Castro I., del Castillo M.D. : Difructose anhydrides as quality markers of honey and coffee. Food Research International 2006, 39, 801–806

[3] Martin M.J., Pablos F., Gonzalez A.G.: Characterization of arabica and robusta roasted coffee varieties and mixture resolution according to their metal content. Food Chemistry 1999, 66, 365–370

[4] Džinić N., Jokanović M., Tehnologija kafe. Tehnološki fakultet Novi Sad, 2010

[5] Zambonin Carlo G., Balest Lydia, De Benedetto Giuseppe E., Palmisano Francesco: Solid-phase microextraction–gas chromatography mass spectrometry and multivariate analysis for the characterization of roasted coffees. Talanta 2005, 66, 261–265

[6] Fujioka K., Shibamoto T.: Chlorogenic acid and caffeine contents in various commercial brewed coffees. Food Chemistry 2008, 106, 217–221

[7] www.grandkafa.rs

[8] Pravilnik o kafi, proizvodima od kafe, surogatima i proizvodima od surogata (Službeni Glasnik BiH 72/11)

[9] Oliveira S. D., Franca A. S., Gloria M. B. A., Borges M. L. A.: The effect of roasting on the presence of bioactive amines in coffees of different qualities. Food Chemistry 2005, 90, 287–291

[10] Ribeiro J.S., Ferreira M.M.C., Salva T.J.G.: Chemometric models for the quantitative descriptive sensory analysis of Arabica coffee beverages using near infrared spectroscopy. Talanta 2010, 83, 1352-1358

[11] Kreppenhofer S., Frank O., Hofmann T.: Identification of (furan-2-yl)methylated benzene diols and triols as a novel class of bitter compounds in roasted coffee. Food Chemistry 2010, 126, 441-449

[12] Franca Adriana S., Oliveira Leandro S., Oliveira Rafael C.S., Agresti Pamela C. Mancha, Augus Rodinei: A preliminary evaluation of the effect of processing temperature on coffee roasting degree assessment. Journal of Food Engineering 2009, 92, 345–352

[13] JUS ISO 1447, 2004, Proizvodi od kafe - Određivanje sadržaja vlage (rutinske metode), Savezni zavod za standardizaciju, Beograd

[14] Franca Adriana S., Oliveira Leandro S., Mendonca Juliana C.F., Silva Xenia A.: Physical and chemical attributes of defective crude and roasted coffee beans. Food Chemistry 2005, 90, 89–94

[15] JUS ISO 937. 1991. Meso i proizvodi od mesa - Određivanje sadržaja azota, Savezni zavod za standardizaciju, Beograd

[16] Ramalakshmi K., Kubra I.R., Rao L.J.M., Physicochemical Characteristics of Green Coffee: Comparasion of Graded and Defective Beans, Journal of food science 2007, 72, 333-337

[17] Sacchetti Giampiero, Di Mattia Carla, Pittia Paola, Mastrocola Dino: Effect of roasting degree, equivalent thermal effect and coffee type on the radical scavenging activity of coffee brews and their phenolic fraction. Journal of Food Engineering 2009, 90, 74–80

[18] ISO 6668:2008 (IDT) Green coffee – preparation of samples for use in sensory analysis

[19] Pravilnik Novosadskog sajma za ocenjivanje kafe, kafi sličnih proizvoda i čaja, 2008, Novosadski sajam, Novi Sad

[20] Martins Ana Carolina C.L., Gloria M. Beatriz A.: Changes on the levels of serotonin precursors – tryptophan and 5-hydroxytryptophan – during roasting of Arabica and Robusta coffee. Food Chemistry 2010, 118, 529–533

[21] Vasconcelos A.L., Franca A., Gloria M.B.,Mendonca J., A comparative study of chemical attributes and levels of amines in defective green and roasted coffee beans, Food Chemistry 2007, 101, 26–32

[22] Parras P., Martinez-Tome M., Jimenez A.M., Murcia M.A.: Antioxidant capacity of coffees of several origins brewed following three different procedures. Food Chemistry 2007, 102, 582–592

[23] Dutra E.R., Oliveira S., Franca A.S., Ferraz V.P., Afonso R.J.C.F., A preliminary study on the feasibility of using the composition of coffee roasting exhaust gas for the determination of the degree of roast, Journal of Food Engineering 2001, 47, 241-246

[24] Clarke R.J., Vitzthum O.G.: Coffee Recent Developments. 2001

[25] Mazzafera P., Chemical somposition of defective coffee beans, Food Chemistry 1999, 64, 547 – 554

[26] Mendes C.L., De Menezes C.H., Aparecida M., A.P. da Silva, Optimization of the roasting of robusta coffee (*C. canephora conillon*) using acceptability tests and RSM, Food Quality and Preference, 2001, 12, 153-162

[27] Pittia P., Nicoli M.C., Sacchetti G., Effect of moisture and water activity on textural properties of row and roasted coffee beans, Journal of Texture Studies 2007, 38, 116–134

[28] Gonzalez-Rios Oscar, Suarez-Quiroz Mirna L., Boulanger Renaud, Barel Michel, Guyot Bernard, Guiraud Joseph-Pierre, Schorr-Galindo Sabine: Impact of „ecological“ post-harvest processing on coffee aroma: II. Roasted coffee. Journal of Food Composition and Analysis 2007, 20, 297–307

[29] Gokmen Vural, Senyuva Hamide Z.: Study of colour and acrylamide formation in coffee, wheat flour and potato chips during heating. Food Chemistry 2006, 99, 238-243

[30] Oliveira S. D., Franca A. S., Gloria M. B. A., Borges M. L. A.: The effect of roasting on the presence of bioactive amines in coffees of different qualities. Food Chemistry 2005, 90, 287–291

[31] Farah A., Monteiro M.C., Calado V., Franca A.S., Trugo L.C.: Correlation between cup quality and chemical attributes of Brazilian coffee. Food Chemistry 2006, 98, 373–380

[32] Ribeiro J.S., Augusto F., Salva T.J.G., Thomaziello R.A., Ferreira M.M.C.: Prediction of sensory properties of Brazilian Arabica roasted coffees by headspace solid phase microextraction-gas chromatography and partial least squares. Analytica Chimica Acta 2009, 634, 172–179

[33] Feria-Morales Alejandro M.: Examining the case of green coffee to illustrate the limitations of grading systems/expert tasters in sensory evaluation for quality control. Food Quality and Preference 2002, 13, 355–367

[34] Ribeiro J.S., Ferreira M.M.C., Salva T.J.G.: Chemometric models for the quantitative descriptive sensory analysis of Arabica coffee beverages using near infrared spectroscopy. Talanta 2010, 83, 1352-1358

[35] www.CoffeeResearch.org

DOI: 10.7251/JEPMSR1305113D
UDK: 663.93:658.562
Scientific paper

THE QUALITY OF COFFEE THAT IS PREPARED AND CONSUMED IN THE TRADITIONAL WAY

Natalija Džinić[1], Marija Jokanović[1], Božana Odžaković[2], Slavica Grujić[2]
bodzakovic@yahoo.com

[1]*University of Novi Sad, Faculty of Technology, 21000 Novi Sad, Serbia*
[2]*University of Banja Luka, Faculty of Technology, 78000 Banja Luka, Republic of Srpska, B&H*

Abstract

Coffee is one of the most popular beverages worldwide. Consumption of black coffee brew, which is prepared in traditional way is characteristic for this region. Consumer expectations in terms of quality and sensory characteristics of beverages can significantly affect on the acceptability of coffee. The aim of this study was to investigate the quality of roasted ground coffee, that is offered on market (as single sort of coffee and commercial coffee blends) and used for the coffee brews preparation in the traditional way. In order to define the quality of these products, basic chemical composition of roasted coffee samples was tested and the degree of roasting coffee based on the value of the color parameters measured instrumentally was determined. Color, taste, aroma and body of brews prepared from the coffee samples were determined by sensory analysis. Based on the results of chemical analysis of coffee samples, it was found that the quality of the product is in accordance with legislation. Instrumental measurement of color showed that tested coffee samples were dark and medium roasted. Coffee brews were evaluated with relatively high scores for selected sensory properties, depending on the condition of roasting and quality of samples. Color of coffee brew was bright and or characteristic, taste was expressive or characteristic, aroma was characteristic, expressive or very expressive and body of brew was expressive. Coffee brew should have a recognizable body and pleasent aroma. The results of the sensory analysis of the samples showed that black coffee brew quality depends on the degree of roasting, species and sorts of coffee. Based on results from testing of commercial coffee samples quality, it can be concluded that the expected quality coffee brew with specific and pleasent sensory properties and composition can be obtained by proper choice of species and sorts of coffee, their ratio in the blends and continuous control of roasting process and the quality of the product.

***Key words**: black coffee, quality, sensory analysis*

DOI: 10.7251/JEPMEN1305127R
UDK: 669.01:628.1.033
Scientific paper

DETERMINATION OF CHANGE IN CONTENT OF HEAVY AND RADIOACTIVE METALS IN DRINKING WATER BY AN INDIRECT ANALYSIS METHOD BASED ON SCALE TESTS

Miloš Rajković[1], Mirjana Stojanović [2], Maja Eremić Savković[3],
Uroš Lačnjevac[4], Dragan Tošković [5]
tosked@ptt.rs

[1]*University of Belgrade, Faculty of Agriculture, 11080 Belgrade, Serbia*
[2]*Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, 11000 Belgrade, Serbia*
[3]*Institute of Occupational Health of Serbia "Dr Dragomir Karajovic", 11000 Belgrade, Serbia*
[4]*University of Belgrade, Institute for Multidisciplinary Research, 11030 Belgrade, Serbia*
[5]*University of East Saraevo, Faculty of Tecnology, 75400 Zvornik, Republic of Srpska, B&H*

Abstract

In this paper the content of metal in drinking water was determined in two samples, one from 2008 and other from 2010, by the indirect method based on the analysis of scale, which had originally been suggested by Rajkovic and associates. Received results confirmed that drinking water according to the metal content was of constant level (metals are lower than MAC values), but with increased content of U. By the method of fraction extraction it was proved that increased content of U regarded mainly to natural U, and less to U of anthropogenic origin. The increased content of isotope ^{90}Sr was also noticed, probably as the effect of increased presence of alkaline earth metals. The analysis structure of scale by the usage of SEM determined that the dominant form was calcium carbonate of crystal structure of hexagonal shape which corresponded to calcite. By Röentgen diffraction analysis of dust it was determined the content of calcite which contained CaO; MgO; FeO; MnO and CO_2 and it belongs to medium manganese calcites.

All the analyses done in this paper, confirmed that indirect method of determination of metal content had been reliable and applicable for determination of low concentrations of metals in drinking water.

Keywords: *drinking water, scale, heavy metals, scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis · Gamma-spectrometry*

1. INTRODUCTION

In drinking water there are many non-organic substances which contribute to water hardness and influence on its quality and hygienic correctness [1]. Existent methods for the analysis of content (or traces) of metals (heavy and radioactive) cannot detect the presence of low concentrations of metals in drinking water, so the new method of determination of metal content (heavy and radioactive) was suggested and it proved to be totally applicable [2,3,37].

The gist of the method for the analysis of drinking water quality from the plumbing system is to use scale (dry residue) that deposits on the heater of home boiler during the water heating and it is formed by sedimentation of non-organic non-volatile substances in drinking water**.** As scale content comes from the present non-organic compounds in water, by this method it is possible to determine reliably and indirectly by determination of basic content of scale the structure of scale and metals: heavy metals and radioactive elements (isotopes) which can be find in drinking water.

The aim was to use the original method of indirect determination of elements for estimation of drinking water quality by monitoring the content of metals during the years of usage of drinking water from the same plumbing system of Belgrade.

2. EXPERIMENTAL

2.1. *Study Site Description*

The Scale (dry residue) analysed in this paper origins from the water from plumbing system of Belgrade, and came from plumbing system of New Belgrade (housing blocks near the Sava river) (44º48'06.56" N, 20º24'08.46" E). For the analysis it was used fur formed be sedimentation on the heater of the house boiler, during the period from 2008 (when it was analysed for the first time) till 2012. The content of all solids, which actually represents scale, has been determined by boiling 1.0 dm^3 of drinking water to obtain the corresponding dry residue. The scale sample composition has been identified by the AAS Perkin Elmer 703 atomic absorption spectrophotometer according to standard JUS B.B8.070 [4,5].

2.2. *Determination of Heavy Metals and Uranium*

Share of elements in form of compounds or in basic form was compared in % with maximum allowed concentrations (MAC) of non-organic substances in water which are regulated by Law [6] but also by Law for bottled drinking water and Law for natural disaster [7].

The quantitative content of uranium has been determined by the fluorometric method based on the linear dependence of the fluorescence intensity of uranium solutions on their concentration. The linear dependence occurs within a very large range of low concentrations (to a magnitude of four). The reduction in the fluorescence intensity has been brought to the lowest degree possible by the technique of ”standard addition” after the extraction of uranium by the synergetic mixture of TOPO (tri-*n*-octyl phosphine oxide) and ethyl acetate. The fluorescence intensity has been determined by means of a Jarrel Ash Division 26-000 Fluorimeter (Fisher Scientific Company, Waltham 1978).

2.3. *Application of Fractional Extraction Method for the Determination of Uranium Origin*

After determination of uranium presence in drinking water indirectly by the analysis of scale [5,8], the quantitative determination of uranium bond form was done by the method of fraction extraction [9,10,38].

The fractional extraction is based on the theory that metals form bonds of dissimilar strength with the solid phase [11] and that the bonds can gradually be broken by the action of reagents of different strength [12]: *first fraction*, 0.1 mol/dm^3 solution of $CaCl_2$ (pH value 7.00), is used for the extraction of water-soluble and exchangeably adsorbed forms of metals; *second fraction*, 1 mol/dm^3 solution of CH_3COOH (pH value 5.00), is used for the extraction of specifically adsorbed metals and metals bound to carbonates; *third fraction*, hydroxlamine hydrochloride in a 25 % solution of CH_3COOH (pH value 3.00), is used for the extraction of metals bound to oxides of manganese and iron; *fourth fraction*, 0.02 mol/dm^3 solution of HNO_3 in a 30 % solution of H_2O_2, is used for the extraction of metals bound to an organic substance. Forms of metals structurally bound to silicates (*fifth fraction*) are determined from the difference between the total content of uranium and the uranium content in the first four fractions.

It should be emphasized that the means for a fractional analysis are not standardized, so that it cannot be claimed with absolute certainty that some forms of uranium are really contained in scale. The basic criterion for the evaluation of its validity are statistic correlations.

By the usage of estragens of different pH values, the method of fraction extraction gives information about the degree of solubility and reversibility of uranium bond form showing at the same time the origin of uranium (natural or anthropogenic) in drinking water.

2.4. *The Gamma-spectrometric Analysis of the Scales*

Low phonon measurements have been carried out using the Hp Ge coaxial detector with the relative efficiency of 14 %, FWHM of 1.7 keV, the scale sample being placed in a vertical cryostat and protected by 10 cm thick layer of lead, plexiglass and cadmium. The total measured speed of the phonon count in the energy range of 15-2915 keV has been 0.99 pulse/s. The spectrometer has been connected to a multichannel analyser linked to a computer. The treatment of gamma spectra has been performed using the ”Omnigam” program. Energy calibration, as well as the detector efficiency calibration has been conducted using an Amersham radioactivity standard. The duration period of the sample measurements has been about 60 ks, whereas the measurements of the phonon spectra have lasted 150 ks, being carried out regularly between the sample measurements.

The gamma-spectrometric analysis of the scale sample has been carried out after predrying at a temperature of 105 ºC (for 24 hours) in order to remove free moisture and to reduce the measurements to the dry substance. The scale sample has been packed into a plastic vessel and hermetically closed to retain the developed radon. The measurement was carried out after twenty days to balance the developed radon with radium it originated from [13].

The radiochemical method of ^{90}Sr separation is based on the oxalate reduction of calcium and strontium, on the calcination of oxalate to oxide and on using an aluminium compound as a collector for ^{90}Y. The balance is established 18 days later, whereupon ^{90}Y is separated on the collector $Al(OH)_3$, which is then roasted to oxide that is afterward measured on the α-β anticoincidence counter [14].

2.5. *X-ray diffractional analysis of the Scales*

The X-ray diffraction analysis of the preground scale sample has been performed, and a fraction of fine scale powder (6.3-2 μm) has been studied. The X-ray analysis has been conducted on a PHILLIPS model PW 1009 diffractometer, with CuKα rays λ = 1.54178Å, under the operating conditions of the tube U = 36 kV, I = 18 mA, at a goniometer velocity Vg = 1º2θ/min and under the conditions R/C = 8/2 [15].

3. RESULTS AND DISCUSSION

The results of scale analysis received from water from Belgrade plumbing system are shown in Table 1.

The results received by the calculation of mass concentration in drinking water according to the content of fur showed that analysed water in this part of Belgrade plumbing system belongs to the category *moderately hard* (200-400 mg/dm^3 of $CaCO_3$ in water) and its concentration didn't significantly change during this period of time (about 4 %). Also, intake of non-organic substances by this water (261.80 mg/dm^3 and 251.27 mg/dm^3, respectively) is almost identical as values regulated by Law (271.71 mg/dm^3) [7,8].

All elements dominant in drinking water - *alkali* and *alkaline earth metals elements* - light metals (Na, K, Ca, Mg) (*elements of IA and IIA groups*), and which can be found by natural processes in water are by its content (104.85 and 82.85, respectively) far below from concentrations regulated by Law (200 mg/dm^3).

In *the second group* there are d-elements – heavy *metals* (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg), which presence is determined in fur, that is, in water meant for humans but their concentration doesn't surpass values regulated by Law [10].

Concentration of elements of *VIIIb subgroup* (Fe, Co, Ni) in drinking water according to calculated values in fur sample is different: iron is found in concentrations which are 3 to 3.5 times higher than values regulated by Law, while nickel is also found but in concentration which is far below from values regulated by Law (20 μg/dm^3). Cobalt wasn't found.

In *the third group* of elements there are p-elements (Al, Si, Pb), that only confirms the presumption that water from plumbing system originates from artesian well considering increased amount of Al.

It is normal that silica is found in water because of water's flow through silicate rocks. It is natural element which concentration is not regulated by Law. Both samples of scale contain silica.

Aluminium in water from which scale was taken, is present in concentration 2 times (more precisely 2.2) higher than it is allowed by Law in bottled water (**sample 2008**). What is promising is that Al is not present (or just in traces) in water from which fur originates after few years period.

Lead in drinking water originates from lead pipes, PVC pipes that contain lead component or from home taps and pipe fittings. Speed of lead dissolving from lead pipes depends on: concentration of chloride, pH values, oxygen, temperature, hardness and time of water retaining in pipes. Lead in water can come from soldered pipe connections and amount of lead in drinking water can be reduced by the control of corrosion and adjusting of pH values of water in the system.

In Serbia lead pipes are not used in system of water distribution but in both samples lead was found**.** Calculated on content of lead in drinking water, received values of 0.025 mg/dm^3 correspond to values that are allowed for bottled water (0.05 mg/dm^3), but it is 2 times higher than values regulated by Law in drinking water (0.01 mg/dm^3). But it is alarming that concentration of lead in water in this period increased more than twice, so it surpasses values allowed by Law (10 μg/dm^3, and 24.7 μg/dm^3 was found).

In *the fourth group* there is a radioactive element **uranium** (isotops ^{233}U, ^{234}U, ^{235}U, ^{236}U, ^{238}U) which is significantly toxic. Uranium in drinking water comes from natural sources: lithosphere, volcanic rocks, sediments, phosphate rocks and soil [16] or it is of anthropogenic origin: from different industrial branches (mining, smelter, metallurgy, chemical industry etc.), by non-controlled usage of organic and mineral fertilisers and pesticides and from waste mud.

Table 1. Chemical substances inorganic origin found in scale samples and their calculated mass concentration in water

Chemical substance	Scale sample (% by mass)		Calculated mass concentration in drinking water sample (mg/dm^3)		Maximum allowed concentrations in drinking water (mg/dm^3)
	sample 2008	**sample 2012**	**sample 2008**	**sample 2012**	
Calcium, as CaO	48.90 %	46.93 %	104.85 as Ca	82.85 as Ca	200.0
Magnesium, as MgO	5.43 %	5.21 %	9.82 as Mg	7.76 as Mg	50.0
Sodium, as Na_2O	0.034 %	0.033 %	0.076 as Na	0.0605 as Na	150.0
Potassium, as K_2O	0.007 %	0.0067 %	0.018 as K	0.014 as K	12.0
Iron, as Fe_2O_3	0.08 %	0.063 % as Fe or 0.090 % as Fe_2O_3	0.176	0.156	0.3 (0.05 *)
Manganese, as MnO	$2 \cdot 10^{-3}$ %	$3.3 \cdot 10^{-3}$ %	4.65 $\mu g/dm^3$ as Mn	6.42 $\mu g/dm^3$ as Mn	0.05 (50 $\mu g/dm^3$)
Silicon, as SiO_2	1.14 %	–	1.60 as Si	–	–
Aluminium, as Al_2O_3	0.07 %	–	0.11	–	0.2 (0.05 *)
Lead, as Pb	0.003 %	0.01 %	9.9 $\mu g/dm^3$	24.7 $\mu g/dm^3$	0.01 (0.05 *)
Zink, as Zn	0.02 %	0.043 %	0.069	0.106	3.0 (0.1 *)
Copper, as Cu	0.14 %	0.103 %	0.402	0.254	2.0 (0.1 *)
Uranium, as U	$2.03 \cdot 10^{-3}$ %	$3.12 \cdot 10^{-3}$ %	0.61 $\mu g/dm^3$	0.77 $\mu g/dm^3$	0.05 (50 $\mu g/dm^3$)
Nickel, as Ni	$2 \cdot 10^{-3}$ %	0.004 %	6 $\mu g/dm^3$	9.88 $\mu g/dm^3$	20 $\mu g/dm^3$
Sulfur, as S	0.14 %	–	0.42	–	–
Cadmium, as Cd	$6 \cdot 10^{-4}$ %	$6 \cdot 10^{-4}$ %	1.8 $\mu g/dm^3$	1.8 $\mu g/dm^3$	3 $\mu g/dm^3$
Chromium (total)	$1 \cdot 10^{-3}$ %	$<2 \cdot 10^{-4}$ %	3 $\mu g/dm^3$	0.49 $\mu g/dm^3$	50 $\mu g/dm^3$
Dry residue (in g)	0.300	0.247			
Water hardness $CaCO_3$ (mg/dm^3)	261.80	251.27			
Water hardness °D	14.67	14.08			
Firing loss	44.03 %	47.60 %			
∑	99.99 %	100.01 %			

* *MAC permitted concentration in bottled drinking water.*

The first alarming data was the increase of uranium in fur, that is, drinking water (2.03 and 3.12 ppm, respectively, that is, for 54 %). Because of that, the control of the origin of uranium in water (fur) was done, weather it was formed in anthropogenic way by contamination or was it of natural origin, by the usage of the method of fraction extraction for determination of different forms of uranium bond. Results are shown in Table 2.

According to the results of fraction extraction, it can be concluded that the content of uranium in fur, and in drinking water, is in *the third fraction* which represents potentially available and mobile fraction of uranium and clearly shows that these compounds have great affinity towards uranium. Values are between (in % from total content of uranium in scale) 53.20 % (**sample 2012**) and 60.59 % (**sample 2008**).

Table 2. The results of examination of uranium origin obtained from drinking water using fractional extraction method

Fraction	Scale sample	**sample 2008**		**sample 2012**	
	Uranium	U, ppm	% from U_{uk}*	U, ppm	% from U_{uk}*
	Total uranium content in the scale sample (U_{uk})	**2,03**	100	**3,12**	100
Fraction I	Water-soluble and measurably adsorbed	< 0,01	< 0,493	< 0,01	< 0,32
Fraction II	Specifically adsorbed and bound to carbonates	0,56	27,58	1,37	43,91
Fraction III	Bound to manganese and iron oxides	1,23	60,59	1,66	53,20
Fraction IV	Bound to organic matter	< 0,01	0,0,49	< 0,01	< 0,32
Fraction V	Structurally bound to silicates	0,24	11,82	0,09	2,88
	Σ	**2,05**	100,98 %	**3,14**	100,64 %

* *Content, in %, individual fractions of total uranium content in the scale sample*

According to the results of fraction extraction, it can be concluded that the content of uranium in fur, and in drinking water represents potentially available and mobile fraction of uranium, which shows its anthropogenic origin [11]. That means that in drinking water there is natural uranium but also uranium that came to environment in anthropogenic way. The uranium that came to environment in Serbia during NATO bombing of SR Yugoslavia during 1999 cannot be excluded.

As the content of iron in drinking water is determined as Fe_2O_3 (of 0.08 % and 0.06 %) and manganese as MnO (from 20 ppm to 33 ppm) (Table 1), that means that content of possibly adsorbed uranium is very small but not negligible. However, as conditions in a boiler are hardly changeable, meaning drastically reduced acidity, uranium in fur stays fixed, and unchanged in water.

It is noticeable that uranium in fraction II (specifically adsorbed and connected with carbonates), which largely depends on pH values of hard substance – sediment, shows significant increase (for about 60 %). Uranium bonded to oxide of manganese and iron (fraction III) shows decrease for 12.20 %. Received data shows that uranium which originates from anthropogenic sources (fraction III) (according [17]) shows tendency of decreasing, and there is increase of uranium which emerges from geochemical sources in less appropriate form (carbonates, oxides, phosphates, sulphides, silicates) [11].

The intake of elements into a human organism by drinking water is calculated according to the data that *cubage of one glass* is 200 cm^3 (0.2 dm^3) and *daily intake* is based on presumption that a man normally drinks 10 glasses of water (2 dm^3 of water). Calculation is based on calculated content of appropriate elements in dry residue. *Monthly intake* is based on 30 days period, and *year intake* is based on 12 months period (365 days).

By drinking water the largest intake is of *alkaline earth metals* (depending on a year of taking sample from 82.56 g (97.54 %) (**sample 2008**) and 65.24 g (99.31 %) (**sample 2012**), but total mass of elements in water is noticeably reduced (from 84.64 g (**sample 2008**) to 65.69 g (**sample 2012**) or for 18.95 g that is, 22.38 %), which undoubtedly tells about the change of water hardness (Figure 1). Indicatively, the amount of *amfoteric metals* is drastically reduced (for example, there is no Al in the second scale sample) for 73.53 %.

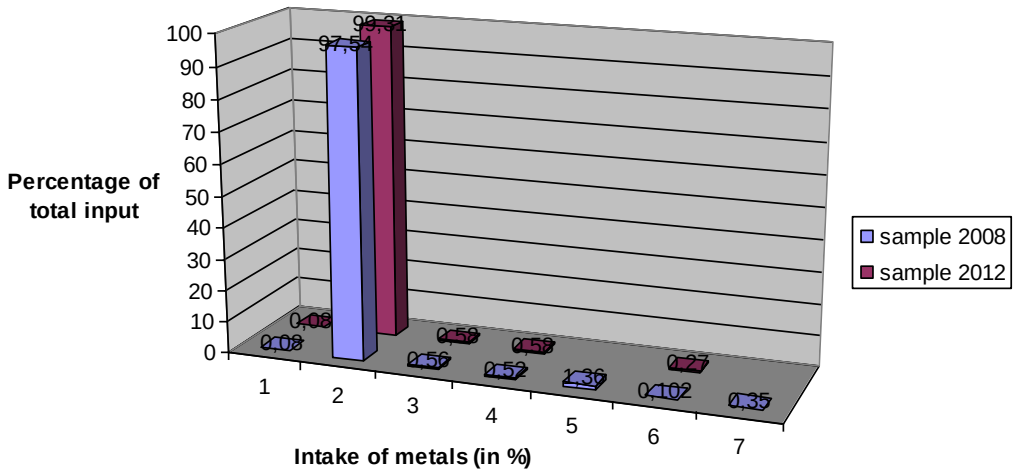


Figure 1. Input elements in the human body consumption of drinking water, where: 1 – alkali(ne) metals, 2 – alkaline earth metals, 3 – d-elements, 4 – heavy metals, 5 – metalloids, 6 – amphoteric metals, 7 – non-metals

The intake of (in %) *alkali* and transient metals is practically unchanged, while some elements like half-metals (Si, As) and non-metals (S) are simply lost. This undoubtedly tells that contamination of water from plumbing system existed in 2008. The intake of *alkaline earth metals is* higher for almost 2 % but the content of uranium is increased (even for 60.96 %).

The gamma-spectrometric analysis of the scale sample has been carried out after predrying at a temperature of 105 ºC (for 24 hours) in order to remove free moisture and to reduce the measurements to the dry substance. The scale sample has been packed into a plastic vessel and hermetically closed to retain the developed radon. Measurement was done after 20 days in order to allow developed radon to come into balance with radium from which it emerges. Received spectres are shown in Figure 2 (**sample 2008**) and Figure 3 (**sample 2012**).

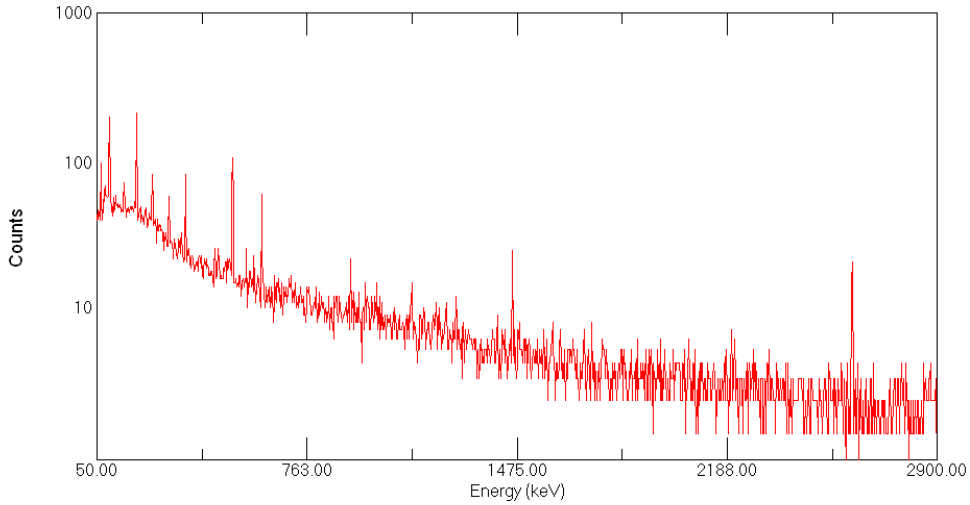


Figure 2. Gamma-spectrometric spectrum of the scale (sample 2008)

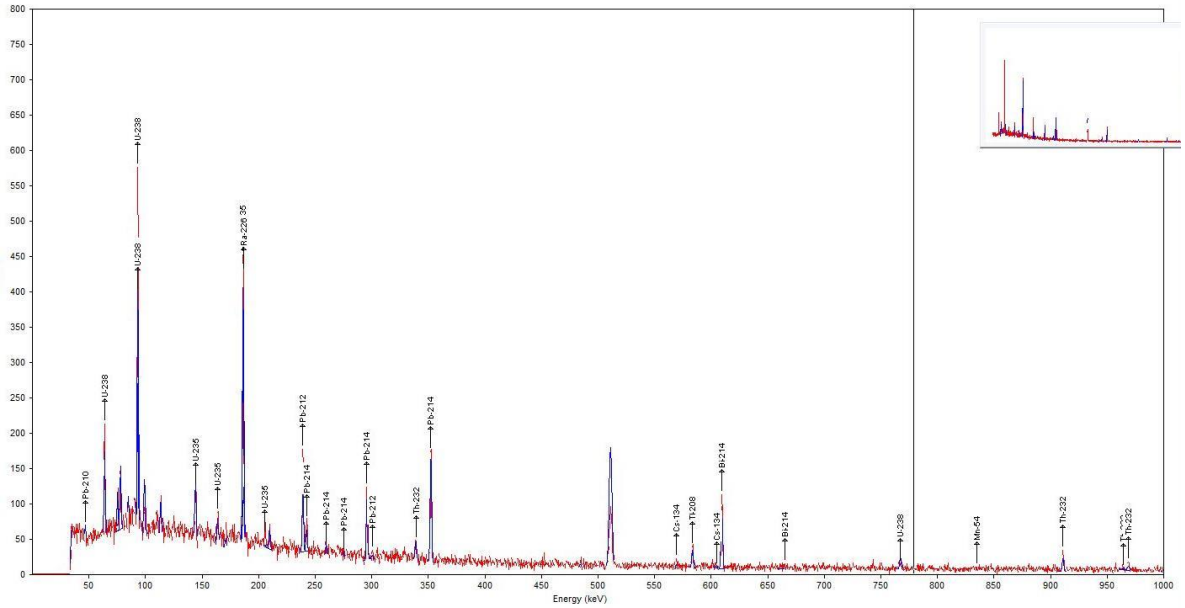


Figure 3. Gamma-spectrometric spectrum of the scale (sample 2012)

Results of measurements of concentration of gamma-emitters activities in scale (in Bq/kg) are shown in Table 3.

Measured activity that comes from isotope ^{90}Sr in samples of fur is shown in Table 4.

The method of measurement and determination of activities of ^{90}Sr. Samples are measured on alpha-beta anti-coincidence proportional gas counters PIC-WPC-9550, Protean, of 0.5 imp/min of basic radiation. Diameter of planchet is 5 cm. The efficiency of the counter is 47 %, and is determined by the standard ^{90}Sr.

The radiochemical method of ^{90}Sr separation is based on the oxalate reduction of calcium and strontium, on the calcination of oxalate to oxide and on using an aluminium compound as a collector for ^{90}Y. The balance is established 18 days later, whereupon ^{90}Y is separated on the collector $Al(OH)_3$, which is then roasted to oxide. The activity of itrium that is in balance with strontium is measured on α,β anti-coincidence counter and the activity of ^{90}Sr is calculated according to the activities of ^{90}Y.

Table 3. Measurement results of gamma-emiter activity concentration in the scale samples (in Bq/kg) [2,13,18]

^{40}K		^{137}Cs		^{134}Cs		^{232}Th		^{226}Ra		^{238}U		^{235}U	
2008	2012	2008	2012	2008	2012	2008	2012	2008	2012	2008	2012	2008	2012
<1,11	<1	<0,15	<1	<0,49	<0,1	1,1±0,5	0,9±0,2	10,2±1,7	1,6±0,2	30,4±5,2	24,5±3,1	1,5±0,5	1,3±0,1

Table 4. ^{90}Sr activity concentration in the scale samples

Sample	^{90}Sr activity concentration in scale sample
sample 2008.	0,322±0,036 Bq/kg
sample 2012.	0,43±0,04 Bq/kg.

All isotopes that are determined in scale (except ^{90}Sr) show significant decreasing, comparing them with a sample from 2008, even the isotope ^{235}U, which is of artificial origin.

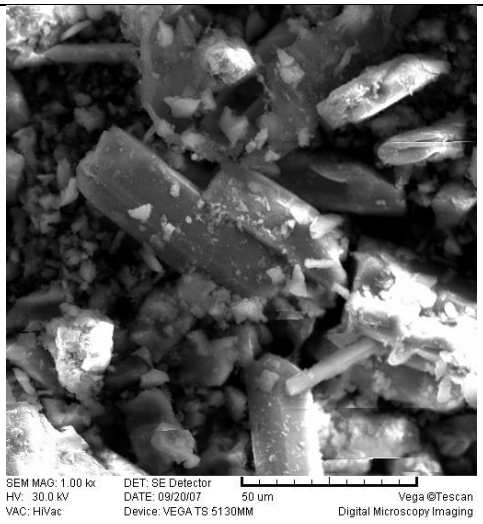
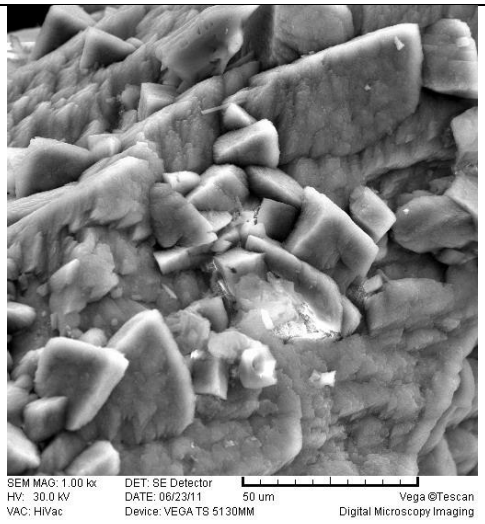
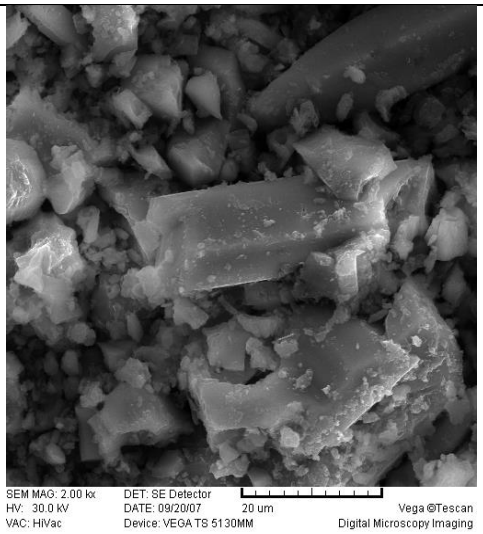
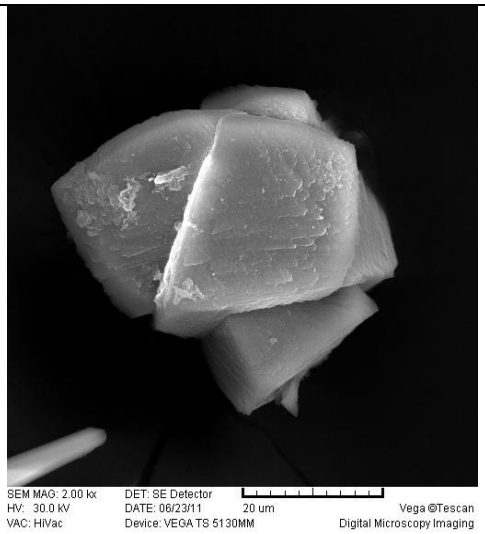
Gamma-spectrometric analysis showed that isotope ^{238}U (from 10 to 38,6 Bq/kg) had the highest contribution while of strontium isotope the presence of isotope ^{90}Sr was noted, which had been slightly increased. The explanation lies in increased amount of (percentage) *alkaline earth metals* (where strontium belongs) for 16.75 % that can increase the isotope ^{90}Sr which contributes to the higher activity.

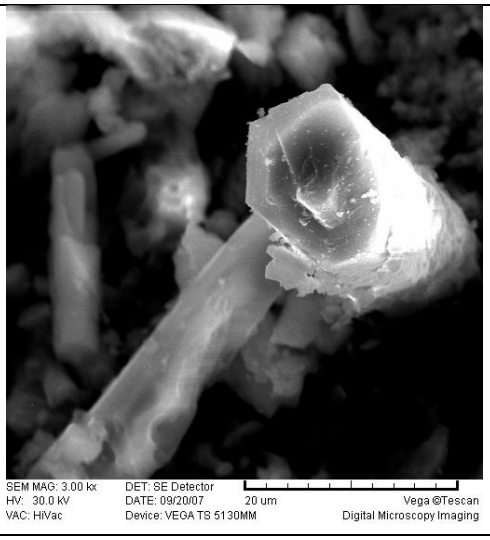
As the values for activity of gamma-emitters are given in Bq/kg and from 1 dm^3 of water comes 0.3 g (**sample 2008**) and 0.247 g (**sample 2012**), respectively, of scale, it means that over 3 000 dm^3 water is needed (depending on the sample) to notice the calculated activity. In a home boiler of 60-80 dm^3 cubage it is not likely that the mass of scale that would emit the calculated radiance is going to emerge, because, for technical reasons, a boiler would stop to work or the heating would be difficult.

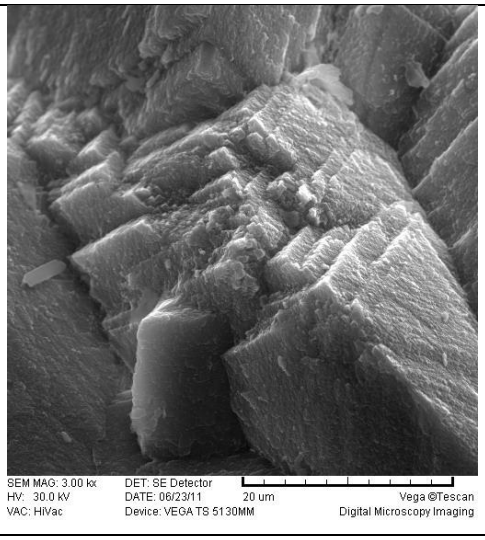
So, radiation from present scale is of small intensity, but in any case it is a measurable value and a clear warning.

For practical evaluation and making decision about eligibility of drinking water, from radiological aspect, for recommended dosage of 0.1 mSv appropriate concentrations of certain radionuclide in drinking water are defined. In case of isotope ^{90}Sr for dosage of 0.1 mSv for one year of drinking water intake, the referent level of concentration is 5 Bq/dm^3.

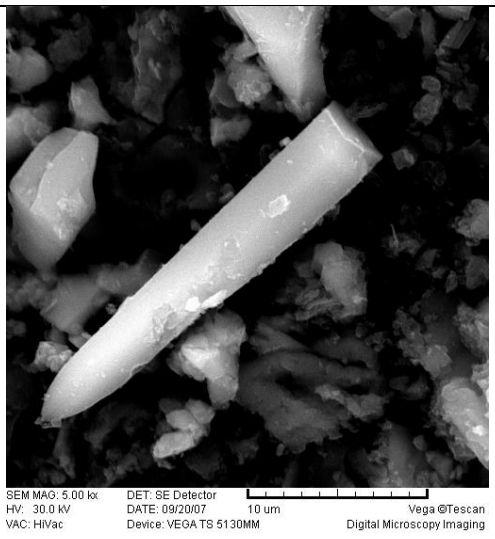
By the usage of scanning electronic microscope (SEM) for the analysis of crystal structure of calcite in scale, the following SEM photographs were taken and qualitative and quantitative analysis (in atomic %) was done, as shown in Figure 4 and in Table 5.

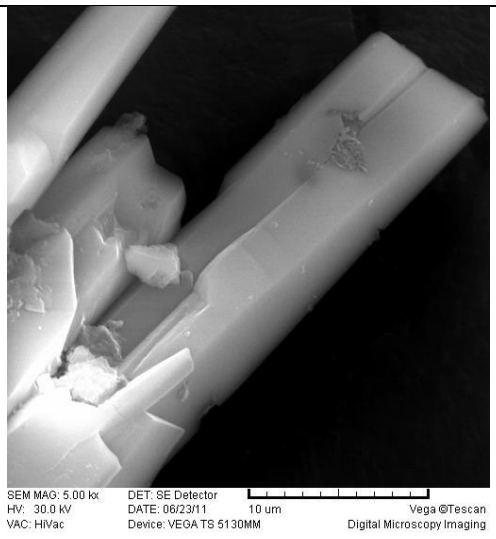
sample 2008	**sample 2012**
 SEM MAG: 1.00 kx DET: SE Detector HV: 30.0 kV DATE: 09/20/07 50 um Vega ©Tescan VAC: HiVac Device: VEGA TS 5130MM Digital Microscopy Imaging	 SEM MAG: 1.00 kx DET: SE Detector HV: 30.0 kV DATE: 06/23/11 50 um Vega ©Tescan VAC: HiVac Device: VEGA TS 5130MM Digital Microscopy Imaging
magnification of 1.00kx	
 SEM MAG: 2.00 kx DET: SE Detector HV: 30.0 kV DATE: 09/20/07 20 um Vega ©Tescan VAC: HiVac Device: VEGA TS 5130MM Digital Microscopy Imaging	 SEM MAG: 2.00 kx DET: SE Detector HV: 30.0 kV DATE: 06/23/11 20 um Vega ©Tescan VAC: HiVac Device: VEGA TS 5130MM Digital Microscopy Imaging
magnification of 2.00kx	



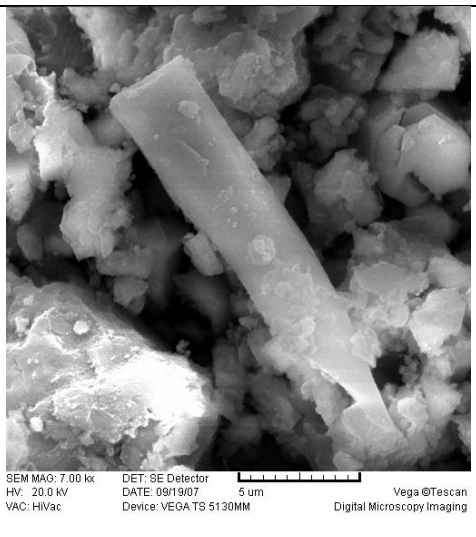


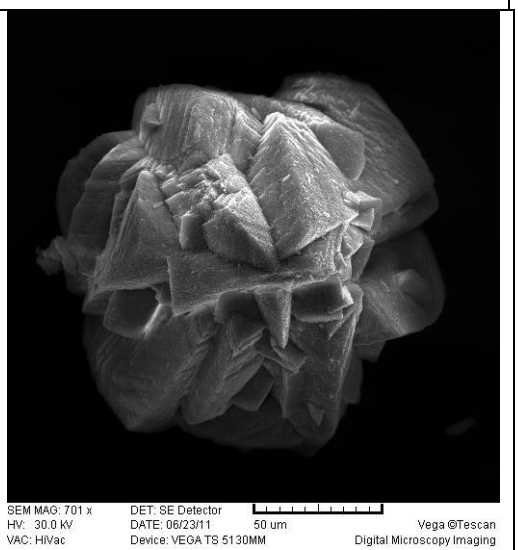
magnification of 3.00kx





magnification of 5.00kx





magnification of 7.00kx

Figure 4. SEM photograph of the scale samples (magnification from 1000 to 7000 magnification)

Table 5. Qualitative and quantitave analysis of the scale samples (in atomic %)

Sample 2008

Spectrum	In stats.	C	O	Ca	I
Spectrum 1	Yes	17.94	66.53	15.46	0.06
Mean		17.94	66.53	15.46	0.06
Std.deviation		0.00	0.00	0.00	0.00
Max.		17.94	66.53	15.46	0.06
Min.		17.94	66.53	15.46	0.06

Sample 2012

Spectrum	In stats.	C	O	Mg	Si	Ca	Sc	Fe	Cu	Br	Y	Sn	I
Spectrum 1	Yes	14.02	66.55	1.16	0.03	17.78	0.14	0.03	0.06	0.04	0.03	0.04	0.12
Spectrum 2	Yes	13.16	65.36	1.35	0.07	19.61	0.10	0.04	0.09	0.03	0.04	0.05	0.11
Mean		13.59	65.96	1.26	0.05	18.69	0.12	0.03	0.07	0.03	0.03	0.04	0.11
Std. deviation		0.61	0.84	0.13	0.03	1.29	0.03	0.00	0.02	0.00	0.01	0.01	0.01
Max.		14.02	66.55	1.35	0.07	19.61	0.14	0.04	0.09	0.04	0.04	0.05	0.12
Min.		13.16	65.36	1.16	0.03	17.78	0.10	0.03	0.06	0.03	0.03	0.04	0.11

Photographs taken on scanning electronic microscope confirmed that dominant form of calcium carbonate, in scale, has significantly crystal structure of hexagonal form that corresponds to calcite but crystal modification that crystallises as a rhombus and corresponds to aragonite is also present. Aragonite is present in significantly smaller amount than calcite.

The structure of calcite is rhombohedral in which angles are atoms of calcium. Atom of carbon is in the middle of rhombohedral, and atoms of oxygen lay at an 120 º angle (sp^2-hybridization of carbon atoms) [19,20,21].

The composition of the scale sample, which represents the carbonate mixture composed of Mg calcite and aragonite, has been determined based on the X-ray diffraction of the scale powder applying the qualitative and semiquantitative method (Table 6).

Miller indexes (**h k i l**) have been determined on the basis of the obtained angular values (**θ**) and interplate distances (**d**). Dimensions of elementary cells have been calculated on the basis of the hexagonal and rhombic grating, by means of the LSUCRI program (Table 7)

Based on the qualitative and semiquantitave X-ray analysis, the carbonate mixture has been found to consist of 66.92 % of calcite and 33.07 % of aragonite. Calcite and aragonite are two polymorphic modifications of the $CaCO_3$ composition. Aragonite belongs to the rhombic and calcite to the widespread rhombohedral carbonates.

Table 6. X-ray diffractogram of the scale powder

Sample	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	Mg calcite (h k i l)	Aragonite (h k l)
1	4.2117	4.2201		1 1 0
2	3.9877	3.9900		0 2 0
3	3.8154	3.8101	0 1 $\bar{1}$ 2	
4	3.7531	3.7530		1 0 1
5	3.3967	3.3950		1 1 1
6	3.2806	3.2719		0 2 1
7	2.9987	3.0060	1 0 $\bar{1}$ 4	
8	2.8002	2.8010	0 0 0 6	
9	2.6964	2.7330		1 2 1
10	2.7009	2.7000		0 1 2
11	2.6585	2.6600		0 3 0
12	2.4798	2.4787		2 0 0
13	2.4725	2.4780	1 1 $\bar{2}$ 0	
14	2.4124	2.4121		0 3 1
15	2.3720	2.3711		1 1 2
16	2.3431	2.3434		1 3 0
17	2.3297	2.3300		0 2 2
18	2.2765	2.2760		2 0 1
19	2.2619	2.2600	1 1 $\bar{2}$ 3	
20	2.1891	2.1900		2 1 1
21	2.1084	2.1084		1 2 2
22	2.0749	2.0750	2 0 $\bar{2}$ 2	
23	1.9770	1.9770		2 2 1
24	1.9938	1.9930		0 4 0
25	1.9505	1.9500		0 3 2

Sample	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	Mg calcite (h k i l)	Aragonite (h k l)
1	4.2117	4.2201		1 1 0
2	3.9877	3.9900		0 2 0
26	1.9077	1.9080	$0\ 2\ \bar{2}\ 4$	
27	1.9137	1.9140		0 0 3
28	1.8835	1.8840	$0\ 1\ \bar{1}\ 8$	0 4 1
29	1.8534	1.8540	$1\ 1\ \bar{1}\ 6$	
30	1.8608	1.8610		0 1 3
31	1.8765	1.8765		2 0 2
32	1.8499	1.8499		1 4 0
33	1.8266	1.8270		2 1 2
34	1.8151	1.8150		1 3 2
35	1.7422	1.7420		1 1 3
36	1.7253	1.7260		0 2 3
37	1.6112	1.6100	$2\ 1\ \bar{3}\ 1$	
38	1.4898	1.4900	$1\ 1\ \bar{2}\ 9$	
39	1.4000	1.4000	$0\ 0\ \ 0\ 12$	

The interplate distances as of calcite so too of aragonite have revealed minor deviations in relation to the standard values (JCPDS 47-1743; 41-1475) [22,23]. The interplate distance $d_{(10^{-}14)}$ of the main calcite reflection has shifted towards higher angular values θ, indicating the partial substitution of Ca^{2+} ion for ions of a smaller ionic radius, among which the commonest are Mg^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+} and etc. The parameters of the calcite elementary cell are very close to the standard values [24]. Moreover, the decrease in the value of parameters a_o and c_o has confirmed the substitution of Ca^{2+} ion for the ions of the smaller ionic radius as also testified by the interplate distances. The substitution of the Ca^{2+} ion for Mg^{2+}, Fe^{2+} or Mn^{2+} ions has been determined through various diagrams of interdependence between the substance composition and the crystallographic parameters.

Table 7. Parameters of the elementary cell (Å) and the standard values

Parameter	Sample		ASTM Mg calcite 43-0697	ASTM calcite 47-1743	ASTM aragonite 41-1475
	Mg-calcite + aragonite				
a_o	4.945(2)	4.9597(7)	4.942	4.9896	4.962
b_o	-//-	7.975(1)	-//-	-//-	7.968
c_o	16.80(1)	5.7411(7)	16.85	17.0610	5.743
V_o(Å^3)	355.8(2)	227.09(4)	356.53	367.85	227.11
$d_{(10\ \bar{1}4)}$	3.0060	3.395	3.004	3.0355	3.397
c/a	3.397	1.157	3.409	3.419	1.157

The content of magnesite ($MgCO_3$), siderite ($FeCO_3$) and rhodochrosite ($MnCO_3$) components (mol %) in calcite has been defined by extrapolating the diagram of interdependence that exists between the elementary cell parameters and the composition (Tables 8 and 9).

Table 8. Content of $MgCO_3$ (mol %) in calcite based on the different crystallographic parameters

References	Crystallographic parameters	$MgCO_3$ content (mol %)
[25]	$\Delta 2\theta$	9.20
[26]	$\Delta d_{(104)}$	10.24
[27]	a_o	10.50
[28]	c_o	11.92
[28]	$d_{(104)}$	10.72
[29]	a_o	10.90
[29]	c_o	12.70
[30]	V_o	10.20
[31]	V_o	11.90
[31]	c_o / a_o	12.20
Mean value $MgCO_3$ (mol %)		**11.05**

Table 9. Content of $FeCO_3$ and $MnCO_3$ based on $\Delta 2\theta^o$ i $\Delta d_{(104)}$

Sample	Crystallographic parameters		$FeCO_3$ (mol %)	$MnCO_3$ (mol %)
Δ2θ° [32]	Δ2θº	0.995	1.90	–
$\Delta d_{(104)}$ [27]	$\Delta d_{(104)}$	0.03	–	1.80

A large number of authors [24-36] have studied the dependence of the calcite elementary cell parameters on the substance composition and proved the linear dependence, especially of the interplate distance of the strongest reflection, $d_{(10\ \bar{1}4)}$, on the substance composition, in certain carbonate systems (pairs). The composition of all minerals, so too of the carbonate ones, depends on a wide range of factors, prominent among them being the concentration of ions, temperature and pressure. Based on the content of the magnesite (11.05 mol %), siderite (1.90 mol %) and rhodochrosite (1.80 mol %) component, the analyzed calcite belongs to the medium magnesian calcites (3 to 17 mol % of $MgCO_3$ component).

The solid solution of magnesite ($MgCO_3$) in calcite is one of the most important ones in nature. The actual stability field of the magnesian calcites is positioned under the T, P, X conditions behind the calcite-dolomite solidus. It practically means that the solubility of $MgCO_3$ in calcite, up to a few molecular percents, is of the metastable nature at ambient temperature. However, those metastable solid solutions are wide-spread at low temperatures too, which additionally arouses considerable interest, as on account of stability so too because of the difference between the ionic radius of Ca and Mg.

The study of Mg calcite, at low temperatures, presents a special field of research in the world. The content of $MgCO_3$ in Mg calcites, precipitated in sea water in the form of skeletons of organisms or in the form of homogenous cement, is mostly associated with the change in temperature and with the concentration of CO_3^{2-} ions in the deposition environment. These relations permit the chemical control of the residue composition, so that the composition of water saturation, depending on the temperature, determines the content of $MgCO_3$ in calcite. With biogenetic phases, some of the essential factors are larger ions, particularly Sr^{2+}, the presence of water and hydrated Mg^{2+} ions.

Table 10. Total content of Mg calcite and aragonite defined through different crystallographic parameters and the number of cations based on 6 atoms of oxygen (O)

Component	100 % of calcite	100 % of aragonite	Number of cations	Mg calcite	Aragonite
$FeCO_3$	1.90	–	Fe^{2+}	0.032	–
$MnCO_3$	1.80	–	Mn^{2+}	0.031	–
$MgCO_3$	11.05	–	Mg^{2+}	0.258	–
$CaCO_3$	85.25	97.86	Ca^{2+}	1.678	1.970
$SrCO_3$	–	2.13	Sr^{2+}	–	0.030
Σ	100.0	99.99		1.999	2.000

On the basis of the above-mentioned factors, the crystallochemical formula of the Mg calcite has been determined as follows: $(Ca_{1.678}\ Mg_{0.258}\ Fe_{0.032}\ Mn_{0.031})_{1.999}\ (CO_3)_{1.999}$ based on 6 atoms of oxygen (6 O) (Table 10).

Another essential aspect in the studied sample is the Mg calcite being in balance with aragonite. This two-phase area, in which the calcite and aragonite type of solid solution (rhombic and rhombohedral) co-exist, is possible in the $CaCO_3$-$SrCO_3$ system. When the pressure increases, the two-phase area becomes smaller so that the calcite type of the solid solution has not been found at the pressure of 25 kbar (2 500 MPa). At the pressure of 25 kbar (2 500 MPa), there occurs a very simple phase relation of the complete solid solution series of the aragonite structure type. With the decrease in pressure, to 15 kbar (1 500 MPa), as well as in temperature, the two-phase area grows larger depending on the substance composition. The calcite and aragonite solid solutions occur in a very limited area and at very low temperatures and pressures, and for these reasons they represent a stimulating field of research.

Table 11. Content of $SrCO_3$, $PbCO_3$ and $BaCO_3$ (mol. %) in aragonite depending on the parameters of the elementary cell

References	Aragonite	
[30]	$SrCO_3$	$CaCO_3$
a_o	1.8	98.2
b_o	2.8	97.2
c_o	1.8	98.2
Mean content of $SrCO_3$	2.13	97.86
[34]	$PbCO_3$	$CaCO_3$
a_o	0	100
b_o	0	100
c_o	0	100
Mean content of $PbCO_3$	0	100
[35]	$BaCO_3$	$CaCO_3$
a_o	0	100
b_o	0	100
c_o	0	100
Mean content of $BaCO_3$	0	100

The interplate distances of the studied aragonite have shifted towards the higher angular values and they show an insignificant reduction as compared to the standard ones. The stated deviation of the interplate distances has caused a minor aberration of the elementary cell parameters from the standard values (ASTM 41-1475) [23]. The values of the two parameters, a_o i c_o, are lower, whereas the values of of the parameter b_o and the elementary cell volume (V_o) reveal a negligible growth (Table 10). Such values of the elementary cell parameters suggest the partial substitution of the Ca^{2+} ion in aragonite for other ions. It is well-known that there are natural aragonites containing ions of greater ionic radius (such as Sr^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+}) or smaller ionic radius (such as Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+} etc.) than the Ca^{2+} ion.

On the basis of the different diagrams of dependence that display the linear correlation with the substance composition, the content of other bivalent cations in aragonite has been determined and checked (Table 11).

The linear composition change in the $CaCO_3$-$SrCO_3$ system is known, and on this basis the content of 2.13 mol % of the $SrCO_3$ component has been calculated, which comes to 1.495 % of SrO in 100 % of aragonite. Aragonite is contained in the scale sample in the amount of 32.2 %. The 1.495 % of SrO recalculated for 32.2 % gives 0.481 % of SrO.

The content of the $PbCO_3$ component in the scale sample has been checked through the diagrams of the dependence of the unit cell parameters on the composition. The results suggest that the $PbCO_3$ component is not included in the scale sample since a_o, b_o and c_o are below the linear line that determines the content of $PbCO_3$ in aragonite. It has also been established, on the basis of the elementary cell parameters, that aragonite does not contain the $BaCO_3$ component either [35].

The crystallochemical formula of aragonite: $(Ca_{1.970}\ Sr_{0.030})_{2.000}\ (CO_3)_{2.000}$ has been defined based on the scale composition obtained through the parameters of the unit cell.

Holland [36] have precipitated aragonite and strontianite from aqueous solutions at temperatures between 90 ºC and 100 ºC. The authors have established that the dimensions of the unit cells of the solid solutions of (Ca, Sr) CO_3 increase compared to strontianite but only the parameter a_o alters linearly with the mol % fraction of $SrCO_3$. The parameter c_o is slightly above the boundary that connects the final members of the series, whereas the parameters b_o and V_o occur a little below the line that links the final members of the series.

The effect of the $SrCO_3$ component alters the correlation between the rhombohedral (calcite type) and rhombic (aragonite type) phase, whereat the rhombic solid solution decreases as the temperature grows [33].

Up to 420 ºC there is a complete set of solid solutions between $CaCO_3$-$SrCO_3$. Above 420 ºC the monophase calcite and the monophase aragonite areas occur and between them the two-phase area of the calcite and aragonite type of solid solutions. This two-phase area is formed during the rise of pressure up to 25 kbar (2 500 MPa) while at this pressure the calcite solid solution decreases gradually to its complete disappearance.

The larger Sr^{2+} ion in this kind of a system tends to stabilize the aragonite type phase both at low temperatures (below 420 ºC) and at constant pressure.

The qualitative and semiquantitave composition of the sample has been defined on the basis of the X-ray diffractional analysis of the scale powder. The dimensions of the unit cells of aragonite and Mg calcite have been calculated whereby their chemical composition has been determined, that is, the change in the dimensions of the unit cells, depending on the chemical composition, has been studied.

The sample represents the carbonate mixture consisting of 66.92 % of Mg calcite and 33.07 % of aragonite. The unit cell dimensions of Mg calcite are as folows:

$$a_o = 4.945\ (2)\ Å,\ c_o = 16.80\ (1)\ Å,\ V_o = 355.8\ (3)\ Å^3$$

and the unit cell dimensions of aragonite are:

$$a_o = 4.9597\ (7)\ Å,\ b_o = 7.975\ (1)\ Å,\ c_o = 5.7411\ (7)\ Å \text{ and } V_o = 227.09\ (4)\ Å^3.$$

On the basis of the obtained crystallographic results, that is, a_o, b_o, c_o and V_o, it has been established that the substitution of the Ca^{2+} ion for ions of Pb^{2+} and Ba^{2+} does not occur in aragonite, but there is the partial substitution of Ca^{2+} ion for Sr^{2+} ion. In aragonite the $CaCO_3$ component has been replaced with 2.13 mol % of the $SrCO_3$ component. Those 2.13 mol % of the $SrCO_3$ component is contained in 100 % of aragonite. Since there is 32.2 % of aragonite present in the sample, it makes 0.481 % of SrO. In view of the content of CaO (54.836 %) and SrO (1.495 %) the crystallochemical formula of aragonite $(Ca_{1.970}\ Sr_{0.030})_{2.000}\ (CO_3)_{2.000}$ has been determined.

Mg calcite, which is in balance with aragonite, has shown a rise in the parameter a_o value and the fall in the value of the parameters c_o and V_o in relation to the standard calcite values. The increase in the parameter a_o value and the decrease in the parameter c_o have affected the axial ratio c/a, which is also lower as compared to the standard one. The afore-said crystallographic parameters demonstrate that the considerable substitution of the Ca^{2+} ion for cations of the smaller ionic radius has taken place.

By extrapolating the diagrams of the dependence of the substance composition and the crystallographic parameters on calcite, the calcite composition has been determined to consist of 47.77 % CaO; 5.285 % MgO; 1.178 % FeO; 1.110 % MnO and 44.657 % CO_2. The analysed calcite belongs to the medium magnesian calcites, its crystallochemical formula being:

$$(Ca_{1.678}\ Mg_{0.258}\ Fe_{0.032}\ Mn_{0.031})_{1.999}\ (CO_3)_{1.999}\ ,$$

determined on the basis of 6 atoms of oxygen (6 O).

The obtained composition reveals that the significant substitution of the Ca^{2+} ion for the ions of Mg^{2+}, Fe^{2+} and Mn^{2+} has taken place in the calcite structure, and that the substitution of the Ca^{2+} ion for ions of Pb^{2+}, Sr^{2+} and Ba^{2+} has not occurred.

On the strength of the crystallographic parameters and the obtained composition, Mg calcite and aragonite have developed under undisturbed conditions of sedimentation, in a semiclosed shallow-water environment at a temperature between 60 ºC and 100 ºC (approximately 80 ºC) and at low pressure. The lower temperature of aragonite formation is affected by solutions containing some sulphate, or small quantities of strontium carbonate or lead carbonate. It is evident that carbonate of Sr has affected the formation of aragonite but not calcite. Likewise, the content of of Mg in calcite points to the content of Mg salts in the solution that have helped the deposition of aragonite from the solution, and the Mg^{2+} ion has replaced the Ca^{2+} ion in the calcite structure.

The pressure being low has been determined through Mg calcite. The increase in pressure considerably above 1 kbar (100 MPa) stimulates the dolomitization of Mg calcite. On the other hand, Mg calcite is in balance with aragonite in the carbonate mixture with no occurrence of dolomitization, which leads to the conclusion that the pressure has been low, ranging about 1 kbar (100 MPa).

4. CONCLUSIONS

The method of determination of metal content in drinking water by indirect method based on the analysis of fur showed full accuracy, reliability and reproducibility of received results.

The results of the analysis confirmed that quality of water, based on content of metals in water, is really constant and that metals are present in concentrations that are under amounts allowed by Law. The increase of uranium in drinking water has been shown, and with fraction extraction results it was proved its of anthropogenic origin.

Gamma-spectrometric analysis showed that isotope ^{238}U (from 10 to 38,6 Bq/kg) had the highest contribution while of strontium isotope the presence of isotope ^{90}Sr was noted, which had been slightly increased. The explanation lies in increased amount of (percentage) *alkaline earth metals* (where strontium belongs) for 16.75 % that can increase the isotope ^{90}Sr which contributes to the higher activity.

By the usage of scanning electronic microscope (SEM) for the analysis of crystal structure of calcite in scale, dominant form of calcium carbonate with crystal structure of hexagonal form that correspond to calcite has been confirmed but crystal modification that crystallises as a rhombus and corresponds to aragonite is also present. Aragonite is present in significantly smaller amount than calcite.

The qualitative and semiquantitave composition of the sample has been defined on the basis of the X-ray diffractional analysis of the scale powder. The dimensions of the unit cells of aragonite and Mg calcite have been calculated whereby their chemical composition has been determined, that is, the change in the dimensions of the unit cells, depending on the chemical composition, has been studied.

The sample represents the carbonate mixture consisting of 66.92 % of Mg calcite and 33.07 % of aragonite. The unit cell dimensions of Mg calcite are as folows:

$$a_o = 4.945\ (2)\ Å,\ c_o = 16.80\ (1)\ Å,\ V_o = 355.8\ (3)\ Å^3$$

and the unit cell dimensions of aragonite are:

$$a_o = 4.9597\ (7)\ Å,\ b_o = 7.975\ (1)\ Å,\ c_o = 5.7411\ (7)\ Å \text{ and } V_o = 227.09\ (4)\ Å^3.$$

By extrapolating the diagrams of the dependence of the substance composition and the crystallographic parameters on calcite, the calcite composition has been determined to consist of 47.77 % CaO; 5.285 % MgO; 1.178 % FeO; 1.110 % MnO and 44.657 % CO_2. The analysed calcite belongs to the medium magnesian calcites, its crystallochemical formula being:

$$(Ca_{1.678}\ Mg_{0.258}\ Fe_{0.032}\ Mn_{0.031})_{1.999}\ (CO_3)_{1.999}\ ,$$

determined on the basis of 6 atoms of oxygen (6 O).

On the strength of the crystallographic parameters and the obtained composition, Mg calcite and aragonite have developed under undisturbed conditions of sedimentation, in a semiclosed shallow-water environment at a temperature between 60 ºC and 100 ºC (approximately 80 ºC) and at low pressure.

Acknowledgements We gratefully acknowledge the sponsorship from the Ministry of Science, Technology and Development, the Republic of Serbia (grant number III 43009) for the support of the research work.

REFERENCES

[1] M. B. Rajković, Neke neorganske supstance koje se mogu naći u vodi za piće i posledice po zdravlje ljudi, Hemijska industrija (Beograd), 57 (1) (2003) s. 24-34.

[2] M. B. Rajkovic, C. Lacnjevac, N. Ralevic, M. Stojanovic, D. Toskovic, G. Pantelic, N. Ristic, S. Jovanic, Identification of Metals (Heavy and Radioactive) in Drinking Water by an Indirect Analysis Method Based on Scale Test, Sensors, 8 (2008) pp. 2188-2207.

[3] M. B. Rajković, M. D. Stojanović, G. K. Pantelić, Indirektna metoda određivanja elemenata (metala i nemetala) u vodi za piće ispitivanjem kamenca (monografija). Savez inženjera i tehničara Srbije, Beograd, 2009.

[4] M. B. Rajković, M. Stojanović, Determination of Heavy Metals in Drinking Water. Международный форум ”Аналитика и аналитики”, Воронеж, 2-6 июня 2003 г., КАТАЛОГ рефератов и статей, том 1, 4-С16, с. 165.

[5] M. B. Rajković, M. D. Stojanović, Č. M. Lačnjevac, D. V. Tošković, D. D. Stanojević, Određivanje tragova radioaktivnih supstanci u vodi za piće, Zaštita materijala, 49 (4) (2008) s. 44-54.

[6] Službeni list SRJ, Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, broj 42 od 28. avgusta 1998. godine, s. 4-10 (1998).

[7] Službeni list SRJ, Pravilnik o izmenama i dopunama Pravilnika o higijenskoj ispravnosti vode za piće, broj 44 od 25. juna 1999. godine, s. 19-20 (1999).

[8] M. B. Rajković, M. Stojanović, G. Pantelić, Određivanje radioaktivnih elemenata u vodi za piće metodom indirektne analize na osnovu ispitivanja sastava kamenca, XXIV simpozijum Društva za zaštitu od zračenja Srbije i Crne Gore, Zlatibor, 03.-05.10.2007. godine, Sekcija 2: Radioekologija, Zbornik radova, s. 37-41.

[9] M. B. Rajković, M. Stojanović, Application of Fractional Extraction Method for Determination of Uranium Origin in Boiler Fur, PHYSICAL CHEMISTRY 2004, Proceedings of the 7th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, A. Antić-Jovanović and S. Anić (Eds.), The Society of Physical Chemists of Serbia, September 21-23, 2004, Belgrade, Environmental Protection (J), Volume II, J-24-P, pp. 703-705.

[10] M. B. Rajković, M. D. Stojanović, G. K. Pantelić, D. V. Tošković, Determination of Inorganic Compounds in Drinking Water on the Basis of Household Water Scale. Part 2. Application of fractional extraction method for the determination of uranium origin, Acta Periodica Technologica, 36 (2005) pp. 135-141.

[11] J. Knopke, W. Kühn, Determination of Uranium Soil Samples by Different Analytical Extraction Methods, First International Contact Seminar in Radiology, Sweden, 1985, pp. 23-37.

[12] A. Tessier, P. G. C. Campbel, M. Bisson, Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulare Trace Metals, Analytical Chemistry, **51** (1995) pp. 844-851.

[13] M. B. Rajković, M. D. Stojanović, G. K. Pantelić, V. V. Vuletić, Determination of Strontium in Drinking Water and Consequences of Radioactive Elements Present in Drinking Water for Human Health, Journal of Agricultural Sciences, 51 (1) (2006) pp. 87-98.

[14] M. H. Francois, Dosage du Sr-90 et de Y-90 dans les eaux naturalles chargees, Rapport CEA No. 1965.

[15] JCPDS 41-1475, L.Keller, J.Rask, P.Buseck, Arizona State University, Tempe, AZ, USA, ICDD, 1989.

[16] K. F. Harmsten, A, M. DeHaan, Occurrence and Behaviour of Uranium and Thorium in Soil and Water, Netherlands Journal ***of*** Agricultural Science, 28 (1980) pp. 40-62.

[17] L. M. Shuman, Fractionation Method for Soil Microelements, Soil Science, 140 (1985) pp. 11-22.

[18] M. B. Rajković, V. V. Vulović, G. K. Pantelić, Određivanje ^{90}Sr u vodi za piće, XLIV savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, 6. i 7. februar 2006.god., Sekcija za zaštitu životne sredine, Zbornik radova, s. 197-200.

[19] M. B. Rajković, U. Lačnjevac, Z. Baščarević, T. M. Rajković, D. Tošković, D. Stanojević, Određivanje kristalne strukture kalcijum-karbonata dobijenog iz vode za piće, Zaštita materijala, 49 (2) (2008) s. 43-50.

[20] M. B. Rajković, T. M. Rajković, U. Lačnjevac, Z.Baščarević, D. Tošković, D. Stanojević, Č. Lačnjevac, Determination of Crystalline Structure of Calcium Carbonate Obtained from Drinking Water, PHYSICAL CHEMISTRY 2008, *Proceedings* of the 9th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Editor A.Antić-Jovanović, The Society of Physical Chemists of Serbia, September 24-26, 2008, Belgrade, Serbia, *Spectroscopy, Molecular Structures* (B), *Volume II*, B-11-P, pp. 729-731.

[21] M. B. Rajković, Č. Lačnjevac, M. Stojanović, G. Pantelić, D. Tošković, D. Stanojević, Određivanje neorganskih jedinjenja u vodi za piće u vodi iz vodovodne mreže Beograda – Gornji grad Zemun na bazi kamenca", 29. stručno-naučni skup sa međunarodnim učešćem VODOVOD I KANALIZACIJA '08, Zlatibor, 06.-09. oktobar 2008., Zbornik radova, s. 113-118.

[22] L. Berstein, *JCPDS 47-1743*, Menlo Park, CA, Private Communication. Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid, 1994.

[23] L. Keller, J. Rask, P. Buseck, *JCPDS 41-1475*, Arizona State University: Tempe, AZ, USA, ICDD, 1989.

[24] F. Blanchard, *JCPDS 43-0697*, Deptartment of Geology, Univiversity of Florida, Gainesville, Florida, USA, ICDD Grant-in-Aid, 1991.

[25] R. I. Harker, O. F. Tuttle, The System CaO-MgO-CO_2. Part II. Limits of Solid Solutions Along the Binary Join $CaCO_3$-$MgCO_3$, American Journal of Science, **253** (1955) pp. 274-282.

[26] J. R. Goldsmith, D. L. Graf, O. I. Joensu, The Occurrence of Magnesian Calcites in Nature, Geochimica et Cosmochimica Acta, **7** (1955) pp. 212-230.

[27] J. R. Goldsmith, D. L. Graf, The system CaO-MnO-CO_2: Solid-solution and Decomposition Relations, Geochimica et Cosmochimica Acta, 11 (1957) pp. 310-334.

[28] J. R. Goldsmith, D. L. Graf, Relation Between Lattice Constans and Composition of the Ca-Mg Carbonates, American Mineralogist, 45 (1958) pp.84-101.

[29] J. R. Goldsmith, D. L. Graf, H. C. Heard, Lattice Constants of the Calcium-Magnesium Carbonates, American Mineralogist, 46 (1961) pp. 453-459.

[30] P. L. Althoff, Structural Refinements of Dolomite and a Magnesian Calcite and Implications Dolomite Formation in the Marine Enviroment, American Mineralogist, 62 (1977) pp. 772-783.

[31] W. D. Bischoff, F. C. Bishop, F. T. Mackenzie, Biogenicalli Produced Magnesian Calcite Inhomogenities in Chemical and Physical Properties, Comparison with Synthetic Phases, American Mineralogist, 68 (1983) pp. 1183-1188.

[32] P. E. Rosenberg, Subsolodus relations in the System $CaCO_3$-$FeCO_3$, American Journal, 261 (1963) pp. 683-690.

[33] L. L. Y. Chang, Subsolidus Phase Relations in the Aragonite – Type Carbonates I. The System $CaCO_3$-$SrCO_3$-$BaCO_3$, American Mineralogist, (1971) pp. 1660-1673.

[34] L. L. Y. Chang, W. R. Brice, Subsolidus Phase Relations In The Aragonite-Type Carbonates. II. The Systems $CaCO_3$-$SrCO_3$-$PbCO_3$ and $CaCO_3$-$BaCO_3$-$PbCO_3$, American Mineralogist, 57 (1972) pp. 155-168.

[35] L. L. Y. Chang, Subsolidus Phase Relations In The Systems $BaCO_3$-$SrCO_3$, $SrCO_3$-$CaCO_3$ and $BaCO_3$-$CaCO_3$, The Journal of Geology, 73 (1965) pp. 346-368.

[36] H. D. Holland, , M. Borcsik, J. Munoz, U. M. Oxburgh, The Coprecipitacion of Sr^{+2} with Aragonite and of Ca^{+2} with Strontianite Between 90 º and 100 ºC, Geochimica et Cosmochimica Acta, 27(9) (1963) pp. 957-977.

[37] M. B. Rajković, M. D. Stojanović, G. K. Pantelić, D. V. Tošković, Determination of Inorganic Compounds in Drinking Water on the Basis of House Water Heater Scale. Part 1. Determination of heavy metals and uranium, Acta Periodica Technologica, 35 (2004) pp. 131-140.

[38] M. B. Rajković, M. Stojanović, S. Stanković, S. Jovanić, D. Kovačević, Određivanje niskih koncentracija teških metala u vodi za piće različitim metodama, VI Međunarodna EKO-KONFERENCIJA 2005. Zaštita životne sredine gradova i prigradskih naselja, 21-24. septembar 2005. godine, Novi Sad, Monografija I, Sesija 1b: Delovi životne sredine - voda, s. 111-115.

DOI: 10.7251/JEPMEN1305127R

UDK: 669.01:628.1.033

Naučni rad

ODREĐIVANJE PROMENE SADRŽAJA TEŠKIH I RADIOAKTIVNIH METALA U VODI ZA PIĆE INDIREKTNOM METODOM BAZIRANOM NA ISPITIVANJU KAMENCA

Miloš Rajković[1], Mirjana Stojanović[2], Maja Eremić Savković[3],
Uroš Lačnjevac[4], Dragan V. Tošković[5]
tosked@ptt.rs

[1]*Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, 11080 Beograd, Srbija*
[2]*Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, 11000 Beograd, Srbija*
[3]*Institut za medicinu rada Srbije "Dr Dragomir Karajovic", 11000 Beograd, Srbija*
[4]*Univerzitet u Beogradu, Institut za multidisciplinarna istraživanja, 11030 Beograd*
[5]*Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, 75400 Zvornik, Republika Srpska, BiH*

Izvod

U radu je praćen sadržaj metala u vodi za piće ispitivanjem dva uzorka vode za piće, jedan iz 2008. i druge iz 2010. godine, indirektnom metodom baziranoj na ispitivanju kamenca (suvog ostatka), koja je originalno predložena od strane Rajkovića i saradnika. Dobijeni rezultati potvrdili su da je voda za piće konstantna po sadržaju metala (metali se nalaze ispod MDK vrednosti), ali sa povećanim sadržajem urana. Metodom frakcione ekstrakcije dokazano je da se povećani sadržaj urana odnosi prevashodno na prirodni uran, a manje na uran antropogenog porekla. Takođe je zapažen i povećan sadržaj izotopa ^{90}Sr, što je verovatno posledica povećanog prisustva zemnoalkalnih metala. Ispitivanje strukture kamenca upotrebom skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) utvrđeno je da je dominantni oblik kalcijum-karbonata kristalne strukture heksagonalnog oblika koja odgovara kalcitu. Rendgenskom difrakcionom analizom praha određen je sastav kalcita koji se sastoji od CaO; MgO; FeO; MnO i CO_2 i da pripada srednje magnezijskim kalcitima.

Sva ispitivanja, sprovedena u radu, potvrdila su da je indirektna metoda određivanja sadržaja metala pouzdana i promenljiva za određivanje niskih koncentracija metala u vodi za piće.

Ključne reči: *voda za piće, kamenac, teški metali, skenirajući elektronski mikroskop, difrakciona analiza, gama spektroskopija*

DOI: 10.7251/JEPMSR1305157P
UDK: 65.01
Stručni rad

ANALIZA OKRUŽENJA I BARIJERA U POSLOVANJU

Mitar Perušić[1], Miladin Gligorić[1], Radislav Filipović[2]
mperusic@teol.net

[1]*Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, 75400 Zvornik, Republika Srpska, BiH*
[2]*Fabrika „Alumina“, 75400 Zvornik, Republika Srpska, BiH*

Izvod

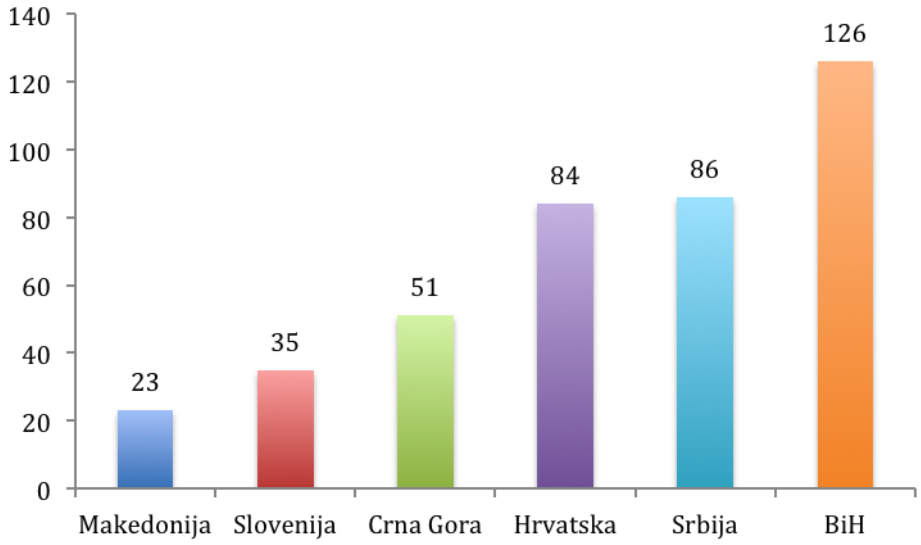
U radu su prezentovani rezultati ispitivanja percepije poslovnog okruženja i barijera u poslovanju, posmatarjući stavove privrednika u lokalnim zajednicama. Naime, poznato je da generalno region zemalja u okruženju, suočava se sa problematikom nedostatka investicija kako od strane domaćih tako i direktnih stranih investicija. Jedan od svakako značajnih uzroka, jesu značajne prepreke u poslovanju koje utiču na nastanak nepovoljnog poslovnog okruženja u zemljama regiona. Iz ovog razloga postoji čitav niz aktivnosti koje provode jedinice lokalne samoupave ali i viši nivoi vlasti u cilju provođenja cijelih projekata ali i mjera u stvaranju povoljnijeg poslovnog okruženja i stvaranju konkurentnog prostora za poslovanje u odnosu na zemlje u okruženju.

Ključne riječi: *barijere, poslovno okruženje, lokalne zajednice.*

1. UVOD

Prema rezultatima provedenog ispitivanja o stanju poslovnog okruženja, *Doing Business* 2013. [1], od država u regionu u izvještaju najbolje je plasirana Makedonija, na 23. mjestu, dok je Slovenija na 35., Crna Gora na 51., a Srbija na 86. mjestu. Hrvatska je na 84. mjestu, BiH je rangirana na 126. mjestu od 185 analiziranih svjetskih poslovnih okruženja. Zanimljivo da je BiH rangirana za jednu poziciju bolje, u odnosu na prethodnu godinu-127. poziciju, dakle i dalje je najlošije plasirana od svih navednih država u regionu. Ovo govori da su u BiH uopšteno, poslovno okruženje, regulativa, administracija, finansijski sektor, poreska politika, mogućnost investiranja i ostali indikatori, ubjedljivo najnepovoljniji u regionu. Naime, *Doing Business* je dokument koji predstavlja rezultat istraživanje Svjetske banke (*World Bank).*

Dokument za 2013. godinu je deseti u seriji godišnjih dokumenata koji analizira poslovne akivnosti i barijere u poslovanju poslovnih subjekata širom svijeta. Izvještaj o uslovima poslovanja predstavlja kvantitativne ali i neke kvalitativne indikatore o poslovnoj regulativi, te zaštiti prava svojine koja je upoređena za 185 zemalja širom svijeta. Osnovna pretpostavka uspješnog poslovnog ambijenta je da svaka progresivna ekonomska aktivnost zahtijeva stimulativnu zakonsku regulativu u dostizanju jednakih prava, smanjenju troškova, ekonomskih interakcija, obligacionih odnosa i obaveza, informacionih i tehnoloških aspekata [2]. Cilj je da zakonska regulativa bude kreirana kako bi bila efikasna, dostupna svima i jednostavna u njihovoj implementaciji. Kada se govori o zakonskoj regulativi, na istu se misli u širem smislu, dakle u kontekstu kompletne proceduralne regulative u jednoj zajednici.

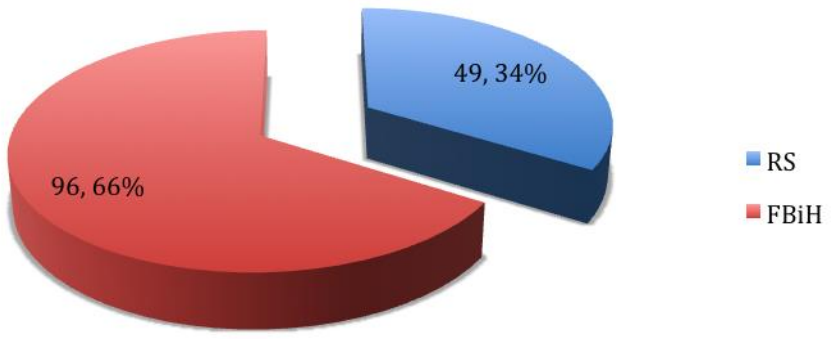


Slika 1. Opšti rang zemalja u skladu sa izvještajem o poslovanju za 2013. godinu [1,2]

Analizirane su oblasti kao što su tržište, kvalitet usluga, kvalitet infrastrukture, sigurnost imovine, transparentnost javnih nabavki. Podaci koji su prikupljeni pomažu da se identifikuje izvor prepreka, podržavajući politike koje kreiraju neophodne reforme u cilju stvaranja povoljnog poslovnog okruženja [3,4,5]. Na bazi provedenog istraživanja na nivou država, konceptualno su provedene aktivnosti ispitivanja na lokalnom nivou, uzimajuću u obzir stavove poslovnih subjekata o stanju poslovnog okruženja, s tim da je određena tema ispitivanja prilagođena ciljanoj grupi i ciljanom poslovnom ambijentu.

2. REZULTATI I DISKUSIJA

U cilju ispitivanje precepcije poslovnog okruženja posmatran je stav privrednika na uzorku, od 10 lokalnih zajednica, 6 lokalnih zajednica (opštine) u Federaciji BiH i 4 lokalne zajednice (opštine) u Republici Srpskoj, geografski raspoređene u sjevernom, centralnom i južnom dijelu kako FBiH tako i Republike Srpske u smislu, relativno podjednake udaljenosti od većih administrativnih cenatara i većih tržišnih konglomerata. Ukupan broj ispitanih privrednika je 145, u FBiH-96, u RS-49. U smislu privrednika, posmatrani su svi oblici registracije privrednih subjekata od preduzetničkih (obrtničkih) radnji do preduzeća. Ispitivanje stava privrednika vršeno je putem unificirano dizajniranog upitnika i putem dvije moderirane radionice u skladu sa propisanom metodologijom [6], od koji prva je imala za cilj identifikaciju potencijalnih barijera i opšteg stava o poslovnom okruženju, a druga sa mogućim rješenjima za otklanjanje identifikovanih barijera.

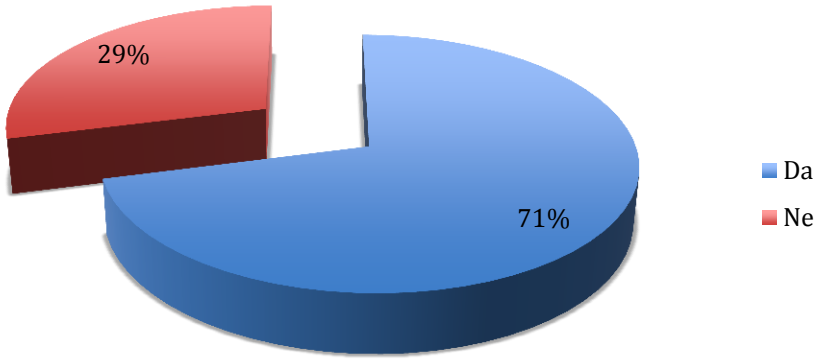


Slika 2. Ukupno posmatrani uzorak privrednika

Prilikom dizajna upitnika vodilo se računa o medološkom konceptu, kao i obimu upitnika. Naime, upitnik je morao sadržavati dovoljan broj ciljanih pitanja, kako bise dobile značajne informacije, ali opet sa druge strane isti nije smio biti previše obiman, da ne bi ispitanike naveo na odustajanje od ispitivanja. Dakle, dizajnirani upitnik, obuhvatio je sledeće koncuptalne cjeline:

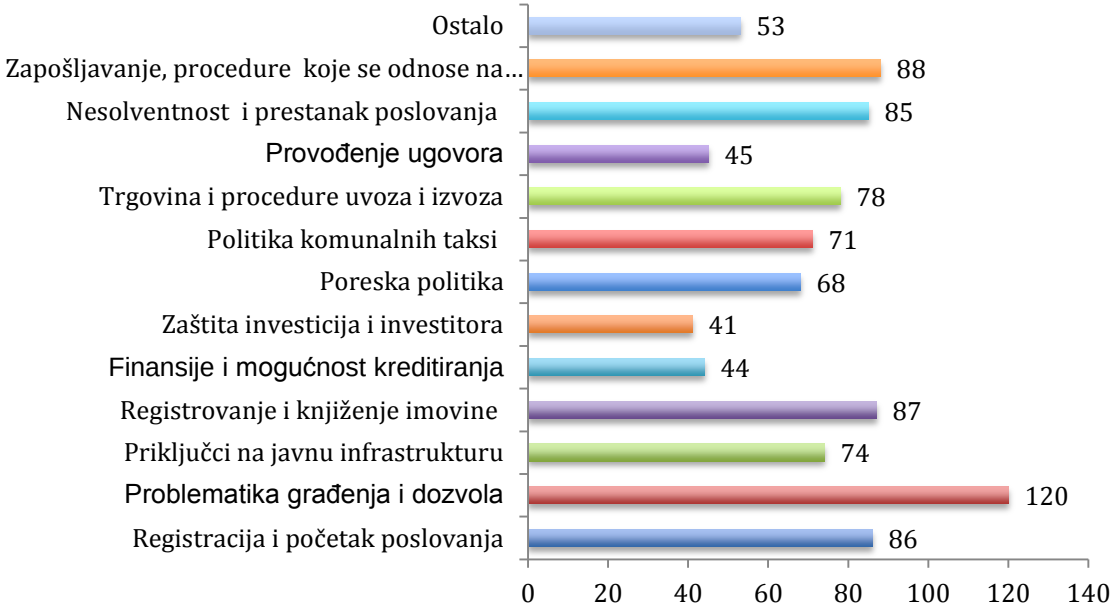
- empirijski identifikovane prepreke u poslovanju privrednika;
- opšti stav o poslovnom okruženju i poslovanju;
- prijedlozi konkretnih rješenja za unapređenje poslovnog okruženja.

Na pitanje vezano za susret sa nekom preprekom u poslovanju, 71% posto ispitanika je odgovorilo da tokom registracije, poslovanje ili odjave privredne djelatnosti, susrelo sa nekom od prepreka u poslovanju, slika 3.



Slika 3. Iskustvo privrednika sa nekom od prepreka u poslovanju

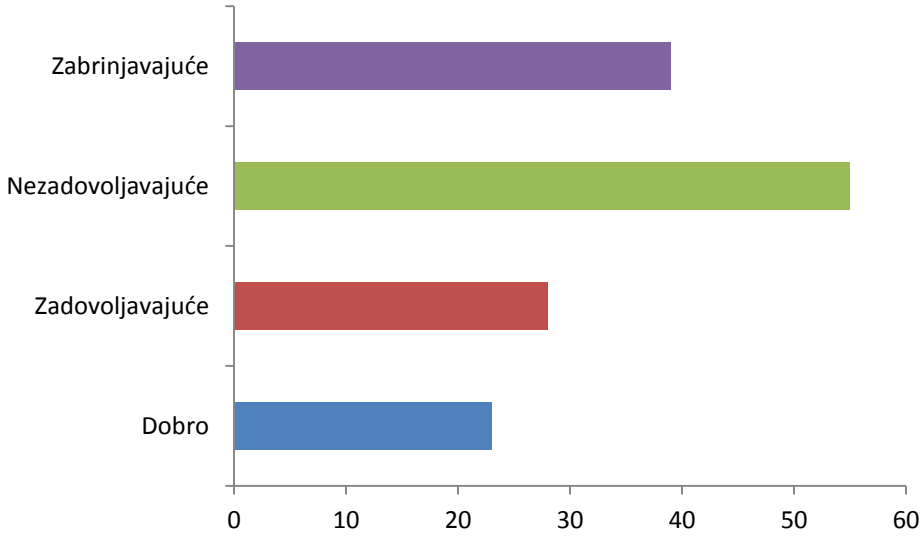
Osnovne prepreke koje su identifikovane kao barijere u poslovanju moguće je grupisati u neku od navednih grupa, na slici 4. Tokom navedenog, privrednici su mogli da navedu više opcija za koje smatraju da predstavljaju prepreke u poslovanju.


Ostalo 53
Zapošljavanje, procedure koje se odnose na... 88
Nesolventnost i prestanak poslovanja 85
Provođenje ugovora 45
Trgovina i procedure uvoza i izvoza 78
Politika komunalnih taksi 71
Poreska politika 68
Zaštita investicija i investitora 41
Finansije i mogućnost kreditiranja 44
Registrovanje i knjiženje imovine 87
Priključci na javnu infrastrukturu 74
Problematika građenja i dozvola 120
Registracija i početak poslovanja 86
0 20 40 60 80 100 120 140

Slika 4. Identifikovane prepreke u poslovanju

Naime, očigledno je da se posebno nameće pitanje problematike građenja, usko povezano sa problematikom formalnog vlasništva i knjiženja imovine.

Naime ova barijera ne samo da sa aspekta procedura (vremena i dokumentacije), nego i sa finansijskog aspekta utiče na opterećenje poslovnog sektora u kontekstu značajnog broja naknada u pogledu saglasnosti, ekoloških dozvola i naknada, te značanog broja dokumentacije u postupku pribavljanja građevinske ili upotrebne dozvole, te naknadnog knjiženja imovine. Takođe, ova procedura otežava postupak obezbjeđenja obrtnih i drugih sredstava putem hipotekarnih kredita.



Slika 5. Ocjena trenutnog stanja poslovnog ambijenta na lokalnom nivou

Opšti stav poslovne zajednice, slika 5, svakako je prevagnuo u pravcu nezadovaljovajućeg pa čak i zabrinjavajućeg stava o poslovnom ambijentu na lokalnom nivou. Zanimljivo je da se stav privrednika po ovom pitanju ne razlikuje u smislu da li je ispitivanje vršeno u manjoj ili većoj lokalnoj zajednici kao i geografskoj lokaciji. Očigledno je da se ovim jasno identifikuje da stanje poslovnog ambijenta čak i na lokalnom nivu, uveliko je determinisanon politikama i strategijama višeg nivoa vlasti.

3. ZAKLJUČAK

Na osnovu provedenog stava poslovne zajednice može se zaključiti, da postoje mogućnosti za unapređenje poslovnog ambijenta lokalnih zajednica [7]. Kao instituciju koja nosi teret stanja poslovnog okruženja na lokalnom nivou svakako da je opštinska uprava, međutim veoma često resursima, uključujući i finansije, ograničena od strane višeg nivoa vlasti.

Takođe, privrednici smatraju da nisu dovoljno uključeni u proces odlučivanja, a od barijera izdvajaju se posebnono barijere koje se odnose na početak ili čak odjavu poslovanja, te građenje i procedure vezane za zemljište. Pored ponuđenih mogućnosti, privrednici nisu nudili rešenja za postojeće stanje niti u značajnoj mjeri ispoljavaju optimizam vezan za stanje poslovnog ambijenta lokalne zajednice u budućnosti. Iz ovog razloga neophondo je u narednom periodu donijeti i realizovati akcione planove na svim nivoima vlasti koji će razultirati ka stvaranju povoljnijeg poslovnog ambijenata. Predmetni akcioni plan potrebno je da obuhvati sledeće aspekte poslovnog ambijenta:

- organizacione,

- administrativne,

- finansijske,

- tržišne uključujući i tržište rada,

- informacione i marketinške.

Obzirom da poslovno okruženje predstavlja interakciju poslovne, javne i šire društvene zajednice međusobno, iz ovog razloga, teret svih finansijskih nedostataka u javnom sektoru nije moguće kompenzovati opterećenjima ka poslovnim subjektima. Naime, odziv privrednih subjekata može biti usporen ali će svakako dugoročno rezultirati u traženju izlaza u novim poslovnim ambijentima u okruženju, povoljnijim za poslovanje, ili se okrenuti ka nekim sasvim drugim tržištima.

LITERATURA

[1] Doing Business, World Bank, New York, 2012.
[2] E.A. Dionco-Adetayo, J.O. Adetayo, Business Environment Analysis: Globalization Era Imperative for Small Scale Industries, J. Soc. Sci., 7(5), (2003)pp283-292.
[3] Doing Business Report, Federalni zavod za statistiku, Sarajevo, 2012.
[4] P.Ladegaard, Improving Business Environments through Regulatory Impact Analysis-Opportunities and challenges for developing countries, International Conference on Reforming the Business Environment, Cairo, Egypt, 2005.
[5] M. Porter, Competive Strategy, Free Press, 1980.
[6] Metodologija i smjernice za implementaciju strategija integrisanog razvoja, UNDP, 2013.

[7] Global Entrepreneurship Monitor, Centar za razvoj preduzetništva, Tuzla, 2011.

Posebnu zahvalnost tokom ovog istraživanja dugujemo privrednicima, kolegama iz opštinskih uprava, te svim kolegama i saradnicima koji su uzeli učešće na zajedničkom projektu, čiji je jedan od rezultata predmetni publikovani rad.

DOI: 10.7251/JEPMEN1305157P

UDK: 65.01

Professional paper

ANALYSIS OF BUSINESS ENVIRONMENT AND BARRIERS

Mitar Perušić[1], Miladin Gligorić[1], Radislav Filipovic[2]

mperusic@teol.net

[1]*University of East Sarajevo, Faculty of Technology, 75400 Zvornik, Republic of Srpska, B&H*

[2]*Factory „Alumina“, 75400 Zvornik, Republic of Srpska, B&H*

Abstract

This paper presents the results of tests perception of business environment and barriers to business by attitudes of entrepreneurs in local communities. It is well known that general region of the Balkan countries, is faced with the problem of the lack of investment as well as domestic and foreign direct investment. One of the major causes of course, are important obstacles in business that affect the negative perception of the business environment in the region. For this reason, there are a number of activities organized by local communities but also higher levels of government in order to implement the entire projects as well as measures to create a favorable business frinedly environment and create of the competitive area of business in relation to the neighboring countries.

Key words*: Barriers, business environment, local community.*

UPUTSTVO ZA AUTORE RADOVA

1. Rukopise radova (puna imena i prezimena svih autora, puna adresa autora za korespondenciju), napisane u Wordu, poslati isključivo putem elektronske pošte, na adresu: journal.tfzv@gmail.com

2. Časopis objavljuje sljedeće kategorizovane radove:
   a) naučni radovi (Scientific papers),
   b) saopštenja (Short and Preliminary communications),
   c) pregledi (Reviews),
   d) stručni radovi (Professional papers),
   e) izlaganja sa naučnih skupova, samo ako nisu štampana u zbornicima radova (Conference papers).

3. Maksimalan obim rada je do 12 strana (a, d, e), do 6 strana (b) i do 30 strana (c) A4 formata, uključujući tekst, priloge i ilustracije (slike, fotografije i tabele) i to:

- Font	12 pt Times New Roman
- Margine	gornja i donja 2.0 cm, leva 3.0 cm i desna 1.5 cm
- Naslov (na srpskom)	**12 pt bold (centered alignment)**
- Naslov (na engleskom)	**12 pt bold (centered alignment)**
- Autori	12 pt normal (centered alignment)
- Institucije	*12 pt italic (centered align.)*
- Izvod (na srpskom)	*12 pt italic (centered align.), ne više od 200 reči*
- Abstract (na engleskom)	*12 pt italic (centered align.), tj. prevod izvoda*
- Podnaslovi	**12 pt bold, (left alignment)**
- Tekst, navodi	12 pt normal (justified alignment)
- Slike, natpisi	*natpisi ispod slika, 11 pt italic (centered align.)*
- Tabele, natpisi	natpisi iznad tabela, *11 pt italic (centered align.)*

4. Kroz **uvod, eksperimentalni dio, rezultate i diskusiju i zaključke** treba da budu korišćeni standardni sistemi jedinica i opšte prihvaćeni pojmovi u tehničkoj struci. Izbjegavati matematička izvođenja. Neophodna matematička izvođenja se, po potrebi, mogu dati kao cjeline u vidu jednog ili više priloga. Pozive na jednačine navesti i malim zagradama, pozive na literaturu obilježavati u uglastim zagradama, a citira se na uobičajeni način prema redoslijedu korišćenja.

5. Reference radova moraju da citiraju naziv članka i njegove početne i krajnje stranice, primjer:
   [1] P. P. Sangiovanni, A. S. Bergen, *Chem. Eng. Sci.*, 26(1971) pp.533-547.

   Navodi iz knjiga trebaju da citiraju autore, naziv knjige, izdavača, godinu izdanja i stranice, primjer:
   [2] A.B. Smith, *Textbook of Organic Chemistry,* D. C. Jones, New York, 1961, pp.123-126.

6. Pri tekstualnoj obradi rukopisa koristiti stranice bez paginacije, prored multiple 1,3. Koristiti isključivo obrađene crno-bijele ilustracije. Tekst i oznake na ilustracijama treba da budu čitljivi. Slike i dijagrami moraju biti kvalitetno obrađeni sa kvalitetnim papirnim otiskom.

INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

1. Word processing manuscripts should be submitted in Serbian, English or official languages of the people of former Yugoslavia and sent only by e-mail to: journal.tfzv@gmail.com

2. There should be next categorized papers:
   a) Scientific papers,
   b) Short and Preliminary communications,
   c) Reviews,
   d) Professional papers,
   e) Conference papers (if conference proceedings are not printed)

3. The maximum length of the paper is up to 12 pages (a, d, e), up to 6 pages (b), up to 30 pages (c), A4 page size, including text, figures and tables.
   - Font — 12 pt Times New Roman
   - Margins — top and bottom 2.0 cm, left 3.0 cm and right 1.5cm
   - Title — **12 pt bold (centered alignment)**
   - Authors — 12 pt normal (centered alignment)
   - Institutions — *12 pt italic (centered align.)*
   - Abstract (in Serbian), Abstract (in English) — *12 pt italic (centered align.)*
   - Subtitles — **12 pt bold, (left alignment)**
   - Text — 12 pt normal (justified alignment)
   - Figures, captions — *captions below the figures, 11 pt italic (centered align.)*
   - Tables, captions — *captions above the tables, 11 pt italic (centered align.)*

4. The SI system nomenclature and commonly used expressions in techniques should be used in the **introduction, experimental part, results and discussion and conclusions.** Detailed mathematical expressions should be avoided. References should be in square brackets [ ], and placed before the punctuation; citation should be made in usual manner by the using order.

5. Journal references must cite the title of the paper and its starting and ending pages, thus:
   [1] P. P. Sangiovanni, A. S. Bergen, *Chem. Eng. Sci.*, 26(1971) pp.533-547.
   References to books should cite the authors, title, publisher, publication date, and page:
   [2] A.B. Smith, *Textbook of Organic Chemistry,* D. C. Jones, New York, 1961, pp.123-126.

6. Text should be multiple spaced (1.3) and pages must not be numbered. Only black and white Widespread PC format illustrations should be used. Text and signs on the illustrations should be visible and readable.